UNIVERSITATEA "AL.I.CUZA" IASI

FACULTATEA DE FIZICA

MARGARETA TIBU

FIZICA ATOMULUI SI MOLECULEI

Partea a II-a

052129
B.C.U. - IASI

- 1 9 8 1 -

I 15.440
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T III-5885

S U M A R

A. FORMAREA MOLECULELOR SI CONFIGURATIA DE ECHILIBRU

I. INTERACTIUNI INTERATOMICE. FORMAREA MOLECULELOR (4)

Probleme generale (4) Interpretarea fizică a legăturii chimice în cazul ionului molecular de hidrogen (H_2^+) (10) Soluţia ecuaţiei lui Schrödinger în aproximaţia Born-Oppenheimer(11) Metoda orbitalilor moleculari (25) Molecula de hidrogen (37) Metoda Heitler-London (37) Funcţiile de spin (45) Comparaţie între metoda orbitalilor moleculari şi metoda legăturilor de valenţă (47) Stări ionice (50).

II. CONFIGURATIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR (54)

Valenţa elementelor în cadrul metodei perechilor de electroni (Metoda Heitler-London)(54) Hibridizare (58) Legături π şi σ. Legături multiple (64) Valenţa în cadrul metodei orbitalilor moleculari (69) Valenţa dirijată.Configuraţia spaţială a moleculelor (71) Legătura carbon-carbon. Electroni nelocalizaţi (81) Energie medie de legătură şi regula de aditivitate(86)

B. STARI DE MISCARE IN MOLECULA

III. NIVELE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE (92)

Clasificarea stărilor electronice ale moleculelor (92) Configuraţii electronice moleculare. Modelul în pături (99) Stări electronice posibile ale unei molecule cu o configuraţie electronică dată (100)

IV. ROTATIA MOLECULELOR. DETERMINAREA MOMENTELOR DE INERTIE SI A DISTANTELOR INTERNUCLEARE DIN SPECTRELE DE ROTATIE (111)

Probleme generale (111) Nivele de rotaţie şi spectrul de rotaţie pură în cazul moleculelor biatomice (112) Nivele de rotaţie (112) Spectre de rotaţie (118) Notiuni privind termenii de rotaţie ai moleculelor complexe (122) Interacţiunea dintre mişcarea electronică şi cea de rotaţie în cazul molecu-

lei biatomice. Structura fină a termenilor de rotaţie (128) Proprietăţi de simetrie ale termenilor de rotaţie (136) Influenţa spinului nuclear asupra structurii nivelelor de rotaţie a moleculelor biatomice simetrice. Orto- şi parahidrogenul (140) Determinarea momentelor de inerţie şi a distanţelor internucleare din spectrele de rotaţie (142).

V. MISCAREA DE VIBRATIE. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE STRUCTURA MOLECULARA DIN SPECTRELE DE VIBRATIE(149)

Nivelele de vibraţie ale moleculei biatomice şi curbe de potenţial (149) Spectre de vibraţie (156) Energia de disociere (160). Spectre de vibraţie-rotaţie (161) Spectrul Raman al moleculelor biatomice (166) Noţiuni privind vibraţia moleculelor poliatomice (172) Determinarea unor constante moleculare din spectrele de vibraţie (178) Unele consideraţii privind structura de vibraţie şi rotaţie a unei tranziţii electronice (186) Probleme generale (186) Structura de vibraţie a benzilor electronice (188) Structura de rotaţie a benzilor electronice (193).

C. PROPRIETATI ELECTRICE ALE MOLECULELOR

VI. POLARIZAREA ELECTRICA (196)

Probleme generale (196) Polarizaţia de deplasare (199) Constanta dielectrică şi polarizaţia moleculelor (199) Anizotropia de polarizabilitate (205) Molecule polare şi polarizaţia Debye (polarizaţie de orientare)(207) Prezenţa simultană a dipolilor permanenţi şi a dipolilor induşi (212) Polarizarea în cîmp alternativ.Refracţia molară (213) Refracţia şi structura moleculelor (217) Anizotropia de polarizabilitate şi structura moleculelor (221) Difuzia luminii (223) Efectul Kerr (226).

VII. MOMENTUL DE DIPOL ELECTRIC SI STRUCTURA MOLECULELOR (233)

Metode de determinare a momentului de dipol (233) Efectul Stark molecular(236) Molecule liniare (237) Molecule de tip rotator simetric (241) Determinarea momentelor de dipol electric din efect Stark (244) Momentul de dipol electric şi structura moleculelor (246) Momente dipolare de legătură.

Modelul vectorial dipolar al moleculei (249) Anomalii ale valorilor momentelor de legătură şi de grup (256)

D. PROPRIETATI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

VIII. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICA (258)

Probleme generale (258) Susceptibilitatea diamagnetică (259) Relaţia lui Langevin pentru susceptibilitatea diamagnetică (260) Diamagnetismul molecular (262) Susceptibilitatea paramagnetică (266) Teoria elemenetară a paramagnetismului(266) Teoria cuantică a paramagnetismului. Cazul atomilor (269) Paramagnetismul molecular (273) Susceptibilitatea paramagnetică a nucleelor (278) Momentul magnetic de rotaţie (278)

IX. SCINDAREA NIVELELOR DE ROTATIE IN PREZENTA UNUI CIMP MAGNETIC EXTERN (283)

Molecule care posedă paramagnetism electronic (283) Molecule diamagnetice (290)

E. STUDIUL STRUCTURII MOLECULELOR PRIN METODE DE REZONANTA

X. INTERACTIUNI INTERNE NUCLEAR - MOLECULARE IN CAZUL MOLECULELOR BIATOMICE (296)

Interacţiunea de cuadrupol (297) Interacţiunea spin-orbită(301) Interacţiunea spin-spin (307)

XI. REZONANTA MAGNETICA NUCLEARA (309)

Rezonanţa magnetică nucleară în cîmp magnetic intens(309) Spectre moleculare obţinute prin metoda de rezonanţă magnetică în fascicul molecular (Metoda lui Rabi)(312) Metoda experimentală (312) Rezultate experimentale(316) Spectre moleculare obţinute prin metode de rezonanţă magnetică cu detecţie radioelectrică (324) Metoda experimentală (324) Rezultate experimentale(328) Metoda de rezonanţă magnetică nucleară în cîmp magnetic slab (334) Rezonanţa protonică (338) Condiţiile de observare a semnalului de absorbţie (339) Aspecte moleculare în spectrele de rezonanţă protonică(345) Rezultate experimentale(351).

XII. REZONANTA PARAMAGNETICA ELECTRONICA DE SPIN (RES) (357)

Spectrul de rezonanţă paramagnetică electronică de spin (357) Parametrii spectrelor RES (359) Metoda experimentală (362) Spectre RES ale unor radicali liberi (366)

XIII. METODA DE REZONANTA ELECTRICA (374)

Aspecte teoretice (374) Metoda de rezonanţă electrică în fascicul molecular (377) Determinarea unor constante moleculare din spectrele de rezonanţă electrică (381).

B I B L I O G R A F I E

Un lucru nu este dulce sau amar decît în aparenţă, numai în aparenţă el are o culoare, în realitate există doar atomii şi spaţiul vid.

Democrit

Noile cunoştinţe privitoare la comportarea atomilor şi particulelor atomice izolate au dezvăluit de fapt o limită neaşteptată pentru subdivizarea acţiunilor fizice, care se întînd mult dincolo de vechea concepţie a divizibilităţii limitate a materiei şi dau fiecărui proces atomic un caracter individual particular. Această descoperire a dezvăluit de fapt o bază nouă pentru înţelegerea stabilităţii intrinseci a structurilor atomice, care, în ultimă instanţă, condiţionează regularităţile din orice experienţă obişnuită.

Niels Bohr

A. FORMAREA MOLECULELOR SI CONFIGURATIA DE ECHILIBRU

I. INTERACTIUNI INTERATOMICE. FORMAREA MOLECULELOR

I.1. Probleme generale

Din punctul de vedere al naturii legăturilor intramoleculare se pot distinge două grupuri principale de molecule. Un prim grup este cel al moleculelor atomice sau homeopolare caracterizate prin legături covalente. Exemplu tipic de molecule cu legătură covalentă îl constituie moleculele formate din doi atomi identici. Cea mai simplă, ca structură, este molecula de hidrogen, H_2. Legătura covalentă a putut fi fundamentată teoretic numai cu ajutorul mecanicii cuantice. Intuitiv putem considera că cei doi electroni aparţin ambilor atomi şi deci circulă printre ei (Fig.I.1) rămînînd în această regiune un timp mai îndelungat decît în alte regiuni ale moleculei. Prezenţa electronilor între cele două nuclee determină realizarea legăturii atomilor în moleculă.

Al doilea grup de molecule îl constituie aşa numitele molecule ionice sau heteropolare. In cazul moleculelor ionice, biatomice, electronii sînt, practic, împărţiţi în două grupuri, fiecare grup fiind localizat la unul dintre nuclee. O legătură stabilă apare numai dacă în jurul unui nucleu se dispune un surplus de electroni iar în jurul celuilalt există un deficit de electroni. In acest caz molecula pare a fi formată

din doi ioni de semn contrar iar legătura se stabileşte prin atracţie coulobiană. Exemplu tipic de molecule ionice îl constituie compuşii metalelor alcaline cu halogenii (NaCl, NaBr etc.). Cînd dizolvăm aceşti compuşi în apă (sau în alt solvent polar) moleculele lor se disociază în doi ioni; ionul pozitiv al metalului alcalin şi ionul negativ al halogenului.

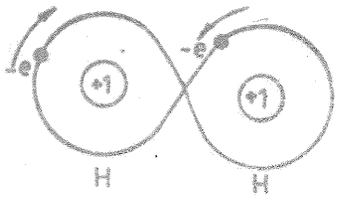


Fig.I.1. Model care intuieşte mişcarea electronilor în molecula covalentă H_2

Schema de formare a acestui tip de molecule şi în particular a moleculei NaCl, este următoarea. Atomii situaţi în tabelul periodic, în imediata vecinătate a gazelor nobile, au tendinţa să primească configuraţia unui gaz nobil prin captarea sau cedarea unui electron. În atomii metalelor alcaline unicul electron de valenţă este relativ slab legat, alcalinele avînd o energie de ionizare I foarte mică în raport cu celelalte elemente.

Grupul halogenilor au şapte electroni pe ultimul strat; lipseşte deci un singur electron pentru a se forma o configuraţie electronică foarte stabilă, caracteristică gazelor nobile. Aceşti atomi au tendinţa să capteze un electron pentru a se completa stratul respectiv. Procesul de captare a unui electron de către un atom, cu formarea unui anion, este însoţit de eliberarea unei cantităţi de energie A, numită afinitate pentru electroni.

Rezultă că dacă un atom de sodiu şi unul de clor se

apropie suficient de mult, electronul de valenţă al sodiului este captat de atomul de clor şi se formează ionii Na^+ şi Cl^- (Fig.I.2). Între aceşti ioni se exercită forţa electrostatică coulombiană care asigură legătura atomilor în moleculă. Următorul calcul confirmă această schemă.

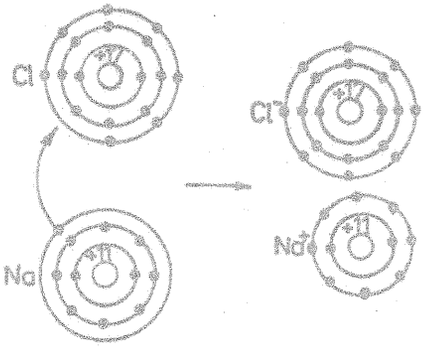


Fig.I.2. Model privind formarea moleculei de NaCl.

Energia de ionizare a atomului de Na este 5,1 eV/mol iar afinitatea pentru electroni a atomului de clor este egală cu 3,8 eV/mol. Rezultă că pentru a se forma perechea de ioni Na^+Cl^- este necesară energia 5,1 - 3,8 = 1,3 eV. Această energie este furnizată de interacţiunea electrostatică coulombiană. Putem scrie deci

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = 1{,}3 \text{ eV}$$

de unde se obţine, pentru distanţa între atomi, valoarea r=11 Å. Rezultă că transferul electronului de la atomul de Na la atomul de Cl este posibil dacă distanţa între atomi este egală sau mai mică decît 11 Å. Din măsurători precise, efectuate prin metode diferite, rezultă distanţa r = 2,5 Å.

Dacă între cei doi ioni formaţi ar acţiona numai forţa coulombiană, aceştia s-ar contopi. Prin urmare trebuie

să se admită că la distanţe mici apar şi forţe de respingere care pot fi explicate riguros numai cu ajutorul mecanicii cuantice. Poziţia de echilibru este dată de valoarea lui r pentru care suma dintre energia corespunzătoare acestei respingeri şi energia coulombiană prezintă o valoare minimă.

Legătura ionică şi covalentă sînt, de fapt, cazuri extreme; foarte frecvente sînt cazurile intermediare, destul de îndepărtate de cazurile limită. Dealtfel împărţirea moleculelor în molecule ionice şi atomice (homeopolare) prezintă mai mult o importanţă istorică. Această împărţire era justificată în etapa în care legătura covalentă nu se încadra în explicaţia clasică dată legăturii ionice iar mecanica cuantică încă nu era folosită în acest scop. Odată cu constituirea mecanicii cuantice, fundamentarea teoretică a forţelor intramoleculare prin considerente cuantice este aceiaşi oricare ar fi molecula studiată. Rezultatele obţinute pe această cale scot în evidenţă particularităţile fiecărei specii moleculare.

Pentru a exprima, într-o scară unică, tendinţa atomilor de a forma ioni pozitivi sau negativi s-a ales mărimea numită <u>electronegativitate</u>. Aceasta s-a definit în mai multe moduri : Mulliken defineşte electronegativitatea ca fiind suma (I + A). Acest mod de a o evalua este clar, intuitiv dar nu poate fi generalizat deoarece se cunosc puţine valori ale lui A.

Pauling stabileşte o scară cantitativă pentru electronegativitate folosind relaţia :

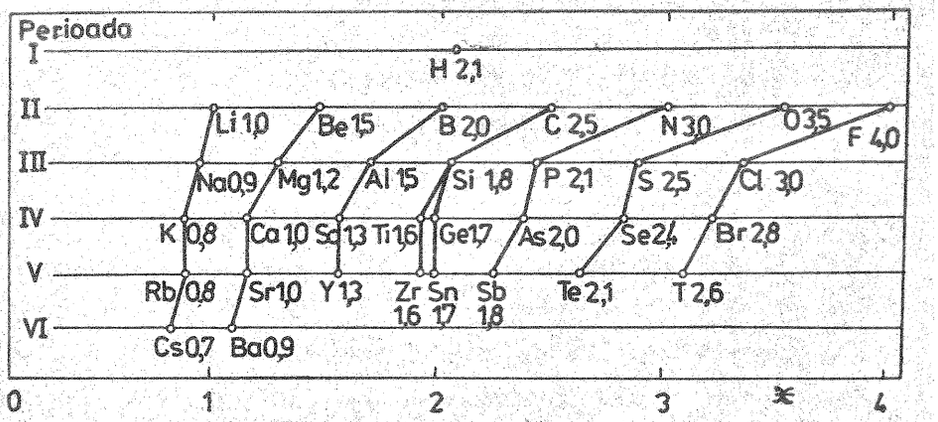
$$\Delta_{BC} = \lambda (x_B - x_C)^2$$

unde x_B şi x_C sînt electronegativităţile atomilor B şi C.

Coeficientul λ este o constantă care are dimensiunile unei energii şi are valoarea1 dacă energiile sînt exprimate în electron-volţi. Cunoscînd energiile diferitelor legături, se stabilesc diferenţele $x_B - x_C$ pentru diferiţi atomi. Din aproape în aproape, se poate determina electronegativitatea tuturor atomilor în funcţie de cea a unui atom oarecare luat ca referinţă. Pauling a ales arbitrar valoarea 2,1 pentru atomul de H, valoare care dă numere x pozitive pentru toţi atomii.

In tabelul I.1 prezentăm electronegativităţile relative ale cîtorva elemente.

Tabelul I.1.



Legături ionice formează numai elementele cu electronegativităţi net diferite. Elementele care au electronegativităţi apropiate, stabilesc legături covalente. Intr-o legătură polară (parţial ionică şi parţial covalentă) procentajul de electrovalenţă se apreciază pe baza tabelului I.1.

In afară de tipurile de legături amintite, menţionăm în plus, posibilitatea formării unor molecule mai puţin stabile, pe seama forţelor Van der Waals. De exemplu, doi

atomi izolaţi de gaz nobil, apropiindu-se pînă la o distanţă la care se egalează forţele atractive cu cele repulsive, dau o asociaţie cu o oarecare stabilitate, denumită "moleculă Van der Waals" în care cei doi atomi se leagă numai prin forţe van der Waals. Aceste asociaţii nu persistă în stare gazoasă deoarece sînt uşor desfăcute de agitaţia termică. Ele au fost identificate pe cale spectrală ca nişte molecule obişnuite. Ca exemple de molecule Van der Waals amintim: Ne_2, Ar_2, Kr_2, Hg_2, Cd_2, Zn_2 etc. Se pun în evidenţă şi moleculele Van der Waals poliatomice ca de exemplu $(NO)_2$, $(O_2)_2$, etc.

In starea solidă se poate vorbi de legătura metalică. In reţelele metalelor, punctele nodale sînt ocupate de ioni pozitivi rezultaţi prin pierderea, de către atomi, a electronilor de valenţă. Aceşti electroni nu mai aparţin unor atomi izolaţi ci întregii reţele formînd aşa numitul gaz electronic. Stabilitatea reţelei se datoreşte gazului electronic prin care se realizează legătura. Dar şi această legătură este tot numai un caz limită; în starea solidă se observă o trecere de la reţelele metalice la cele ionice şi la cele moleculare în care, în punctele nodale, se află molecule neutre cu legătură covalentă între atomi.

Natura fizică a legăturii chimice, deci fundamentarea fizică a existenţei moleculelor, n-a putut fi elucidată decît după crearea mecanicii cuantice. Doar unele fenomene izolate, sau grupe de fenomene, au putut căpăta o interpretare calitativă în cadrul teoriei lui Bohr.

Legătura chimică poate fi tratată în două moduri diferite şi în mod corespunzător, pentru fundamentarea ei teoretică, se utilizează, în general, două metode aproximative de

calcul. O primă metodă, aplicată pentru prima dată de către Mulliken şi Hund iar apoi dezvoltată de Herzberg şi Lennard - Jones, poartă denumirea de metoda orbitalilor moleculari. Această metodă consideră edificiul molecular ca un tot şi nu ca o simplă alăturare de atomi. Toţi electronii sînt supuşi cîmpului electric rezultant al nucleelor, cîmp bicentric sau policentric. Electronii se repartizează în acest cîmp pe nivele de energie succesive ca în cazul atomilor. In cadrul acestei metode toţi electronii sînt consideraţi ca aparţinînd moleculei şi nu localizaţi la atomi. In esenţă problema care se pune în metoda orbitalilor moleculari este aceea de a determina funcţiile de undă unielectronice în cîmpul a două sau mai multe nuclee (centre de forţă), din care se formează funcţia de undă a întregii molecule.

A doua metodă, numită metoda perechilor de electroni sau metoda legăturilor de valenţă, se bazează pe analiza interacţiunilor dintre doi electroni care aparţin la atomi diferiţi, între care se realizează legătura. Conform acestei metode, legătura chimică între doi atomi se realizează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, cei doi atomi contribuind la fiecare pereche cu cîte un electron care, înainte de a se realiza legătura, are spinul necompensat. Această metodă a fost utilizată pentru prima dată de către Heitler şi London la molecula de hidrogen şi dezvoltată apoi, pentru molecule poliatomice, de către Slater şi Pauling.

Metoda orbitalilor moleculari şi metoda perechilor de electroni reprezintă două aproximaţii diferite în teoria legăturii chimice care, într-o serie de cazuri, conduc la rezultate identice iar în altele se completează reciproc.

1.2. Interpretarea fizică a legăturii chimice în cazul ionului molecular de hidrogen (H_2^+)

Între stările electronilor dintr-o moleculă şi stările electronilor din atomii constituienţi, liberi, există o anumită corespondenţă. Considerînd că distanţa dintre nucleele moleculei devine foarte mare, aceasta se desface în atomi şi stările electronilor din moleculă trebuie să treacă în stările lor din atomi. Pe de altă parte, stările electronilor din moleculă pot fi puse în corespondenţă cu stările lor din atomul obţinut prin contopirea celor două nuclee în cazul cînd distanţa dintre acestea tinde spre zero. Stabilirea unei astfel de corespondenţe are un caracter formal, totuşi o asemenea tratare este uneori foarte utilă.

In cazul ionului moleculei de hidrogen, stările unicului electron pot fi puse în corespondenţă cu stările electronului din atomul de hidrogen care s-ar obţine prin "desfacerea" ionului H_2^+ în H şi H^+ şi cu stările ionului hidrogenoid cu sarcina nucleului Z =2, deci, un ion al heliului, care s-ar obţine în cazul contopirii celor doi protoni.

In ionul moleculei de hidrogen, legătura chimică este realizată de unicul electron care interacţionează cu ambele nuclee. Rezultatele ce se obţin în acest caz pot fi comparate cu rezultatele obţinute pentru moleculele în care legătura se realizează prin doi sau mai mulţi electroni. In acest ultim caz electronii interacţionează atît cu nucleele cît şi între ei. Dintr-o astfel de comparaţie iese în evidenţă rolul interacţiunii electronilor în procesul de formare a legăturii chimice.

I.2a. Soluţia ecuaţiei lui Schrödinger în aproximaţia Born-Oppenheimer

Molecula H_2^+ este sistemul molecular cel mai simplu, totuşi pentru a rezolva ecuaţia lui Schrödinger chiar în cazul acestui sistem molecular trebuie să recurgem la unele aproximaţii, înlocuind molecula reală cu un model molecular "cu nuclee fixe". Vom folosi deci aproximaţia Born-Oppenheimer(*) care, în esenţă, separă mişcarea electronică descrisă de funcţia ψ_{el}, de mişcarea nucleelor, descrisă de funcţia ψ_N.

Ecuaţia lui Schrödinger pentru molecula H_2^+ se scrie sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_a}\Delta_a\psi-\frac{\hbar^2}{2M_b}\Delta_b\psi-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{e^2}{r_a}+\frac{e^2}{r_b}-\frac{e^2}{r}\right)\psi=E\psi \qquad \text{I.1}$$

unde M_a, M_b sînt masele celor doi protoni (a şi b), m_0 este masa electronului iar r_a, r_b, r reprezintă distanţele între particulele constituente (fig.I.3). Pentru a obţine funcţiile proprii ale hamiltonianului în aproximaţia Born-Oppenheimer, presupunem că mişcarea electronului este mult mai rapidă decît cea a nucleelor şi funcţia de undă o luăm ca produsul unei funcţii electronice şi a unei funcţii nucleare:

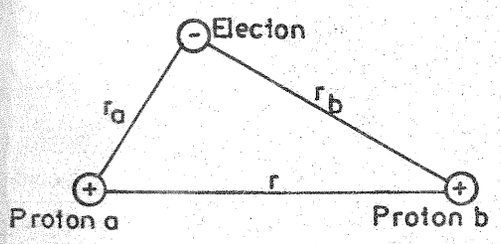


Fig.I.3. Sistem format din doi protoni şi un electron.

$$\psi=\psi_{el}\cdot\psi_N \qquad \text{I.2}$$

(*) M.Born, J.R.Oppenheimer - Ann.der Phys., 84, (1927), 457
A.Messiah - Mecanică cuantică, vol.2, Ed.ştiinţ.Bucureşti, 1974, p.827.

unde ψ_N nu conţine decît coordonatele nucleelor iar ψ_{el} conţine coordonatele nucleelor doar ca parametri.

Mişcarea electronilor este mult mai rapidă decît a nucleelor. Datorită acestui fapt, aceste două mişcări pot fi tratate separat cu o foarte bună aproximaţie. Nucleele pot fi considerate pentru electroni, cu o bună aproximaţie, centre de forţă imobile, iar starea dinamică a electronilor este cea a unui sistem de electroni aflaţi în prezenţa unor nuclee fixe.

Deoarece electronii efectuează un număr mare de rotaţii pe durata unei deplasări apreciabile a nucleelor, ele nu sînt supuse decît unui efect mediu. Prin urmare, pentru a determina mişcarea nucleelor, putem înlocui, fără a face erori prea mari, interacţiunea cu electronii, prin valoarea sa medie (referitoare la mai multe rotaţii electronice), ceea ce duce la o ecuaţie Schrödinger care nu mai conţine coordonatele electronilor. In această aproximaţie ecuaţia care descrie mişcarea electronului este:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi_{el} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{e^2}{r_a}+\frac{e^2}{r_b}\right)\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \qquad \text{I.3}$$

unde $E_{el}=E-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ este energia pur electronică corespunzătoare distanţei r între cele două nuclee, în timp ce E reprezintă energia totală a sistemului cu nuclee fixe, deci conţine şi energia de respingere între nuclee. Distanţa r dintre nuclee este considerată un parametru constant.

In coordonate rectangulare, ecuaţia se poate scrie sub forma:

$$\frac{\partial^2\psi_{el}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_{el}}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi_{el}}{\partial z^2}+\frac{2m_0}{\hbar^2}\cdot\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b}+E_{el}\right]\psi_{el}=0 \qquad \text{I.4}$$

$\Delta\psi_{el}$

Dacă în locul coordonatelor carteziene se utilizează coordonatele eliptice ale electronului, în ecuaţia I.4 se separă variabilele. Fie μ şi ν coordonatele eliptice ale electronului în planul determinat de electron şi cele două nuclee.

$$\mu=\frac{r_a+r_b}{r}, \qquad \nu=\frac{r_a-r_b}{r} \qquad \text{I.5}$$

A treia coordonată, φ, este unghiul acestui plan cu un plan de referinţă. Efectuînd transformările necesare, se obţine :

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{\partial\psi_{el}}{\partial\mu}\right]+\frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial\psi_{el}}{\partial\nu}\right]+\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\cdot\frac{\partial^2\psi_{el}}{\partial\varphi^2}+$$
$$+\left[\frac{2\pi^2 m_0 r^2}{h}E_{el}(\mu^2-\nu^2)+2\mu\frac{r}{a_0}\right]\psi_{el}=0 \qquad \text{I.6}$$

unde

$$a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}=0{,}53\cdot10^{-10}\,m$$

reprezintă <u>unitatea atomică de lungime</u> (raza primei orbite a atomului de hidrogen în teoria lui Bohr).

Considerăm o soluţie de forma :

$$\psi_{el}=\psi(\varphi)\cdot\psi(\nu)\cdot\psi(\mu) \qquad \text{I.7}$$

Inlocuind această soluţie în ecuaţia I.6, se separă variabilele şi se obţin trei ecuaţii :

$$\frac{d^2\psi(\varphi)}{d\varphi^2}+\alpha\psi(\varphi)=0 \qquad \text{I.8 a}$$

$$\frac{d}{d\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{d\psi(\mu)}{d\mu}\right]+\left[-\frac{\alpha}{\mu^2-1}+\mu^2\frac{2\pi^2 m_0 r^2}{h^2}E_{el}+2\mu\frac{r}{a_0}+\beta\right]\psi(\mu)=0 \qquad \text{I.8.b}$$

$$\frac{d}{d\nu}\left[\nu^2-1\,\frac{d\psi(\nu)}{d\nu}\right]+\left[-\frac{\alpha}{\nu^2-1}+\nu^2\frac{2\pi^2 m_0 r}{h^2}E_{el}+\beta\right]\psi(\nu)=0 \qquad \text{I.8.c.}$$

unde α și β sînt parametrii de separare a variabilelor.

Ecuația I.6 nu posedă soluții satisfăcătoare decît pentru valori determinate ale parametrilor α, β și E_{el}. Din definiția coordonatelor φ, μ și ν rezultă că aceste soluții trebuie să fie continue și finite în domeniile

$$1 \leq \mu < \infty \quad , -1 \leq \nu < 1$$

și

$$\psi(\varphi + 2k\pi) = \psi(\varphi)$$

unde k este un număr întreg.

Rezolvînd cele trei ecuații (8.a, b, c)(*), se determină valorile proprii ale energiei și funcțiile proprii ale stărilor staționare a sistemului H_2^+. In cele ce urmează vom menționa doar rezultatele obținute prin rezolvarea celor trei ecuații.

Soluția ecuației (8.a) este de forma:

$$\psi_{el}(\varphi) = \psi_0 e^{\pm i\sqrt{\alpha}\varphi} \qquad \text{I.9.}$$

unde $\sqrt{\alpha}$ trebuie să fie un număr întreg pe care-l notăm cu λ

Deci

$$\psi_{el}(\varphi) = \psi_0 e^{\pm i\lambda\varphi} \; ; \; \lambda = \sqrt{\alpha} = 0,1,2\ldots \qquad \text{I.10}$$

Să vedem care este semnificația lui λ. In primul rînd remarcăm că separarea variabilei φ, în ecuația (I.6) și deci caracterizarea funcției $\psi(\varphi)$ prin λ, este posibilă datorită fap-

(x) E.A.Hylleraas- Z.f.Phys., 71, 739; 1931 și G.Yaffé - Z.f.Phys., 87, 535; 1934

tului că energia potențială a sistemului molecular H_2^+, cu o simetrie axială a cîmpului molecular, nu depinde de φ. Această proprietate este comună tuturor moleculelor biatomice. In al doilea rînd φ este o variabilă ciclică și deci trebuie să-i corespundă un moment cinetic constant de mărime $\lambda\hbar$, avînd direcția axei internucleare. Numărul întreg și pozitiv λ determină orientarea momentului cinetic al electronului, $\vec{p}_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar\,\vec{u}_\ell$ față de axa moleculei astfel ca proiecția acestui moment cinetic, pe axă, să fie :

$$p_\ell = \lambda\hbar \qquad \text{I.11}$$

Cîmpul electric într-o moleculă biatomică are o simetrie axială, axa de simetrie fiind chiar axa internucleară. Sub influența acestui cîmp, momentul cinetic orbital $\vec{p}_\ell$ efectuează o precesie în jurul acestei axe, componenta după axă fiind $|m_\ell|\hbar$. Rezultă că numărul cuantic $|m_\ell|$ corespunde numărului cuantic λ. Putem scrie deci :

$$|m_\ell| = \lambda \qquad \text{I.12}$$

Din stările $s(m_\ell = 0)$ rezultă un singur nivel molecular $|m_\ell| = \lambda = 0$. Nivelele p, d, f, ... suferă o despicare de tip Stark(x) în cîmpul electric cu simetrie axială, cele două subnivele corespunzînd valorilor numărului cuantic magnetică $m_\ell = \pm\lambda$. Cu alte cuvinte λ este un număr cuantic care caracterizează stările staționare corespunzătoare funcției $\psi(\varphi)$, independent de distan -

(x) Vezi" Efect Stark" - curs "Fizica atomului și moleculei", partea I-a.

ţa r între nuclee. Această funcţie posedă λ plane nodale care trec prin axa internucleară, adică λ plane în care probabilitatea de prezenţă a electronului este nulă.

Stările electronilor din moleculă, caracterizate prin $\lambda = 0, 1, 2, \ldots$ se notează prin litere greceşti σ, π, δ, ... prin analogie cu simbolurile s, p, d, ... care corespund stărilor caracterizate prin $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ Pentru $\lambda = 0$ există o singură funcţie proprie :

$$\psi_{el}(\varphi) = \psi_0$$

Această funcţie posedă o simetrie axială. Celorlalte valori ale lui λ ($\lambda > 0$) le corespund două funcţii proprii care diferă prin semn cum rezultă din relaţia (I.10):

$$\psi_\lambda = \psi_0 e^{i\lambda\varphi} \qquad \text{I.13}$$

$$\psi_{-\lambda} = \psi_0 e^{-i\lambda\varphi} \qquad \text{I.14}$$

Aceste două funcţii proprii corespund la aceeaşi energie deoarece în ecuaţiile I.8.b şi I.8.c, din care se determină energia, intră $\alpha = \lambda^2$. Aceste stări ($\lambda \neq 0$) sînt deci dublu degenerate.

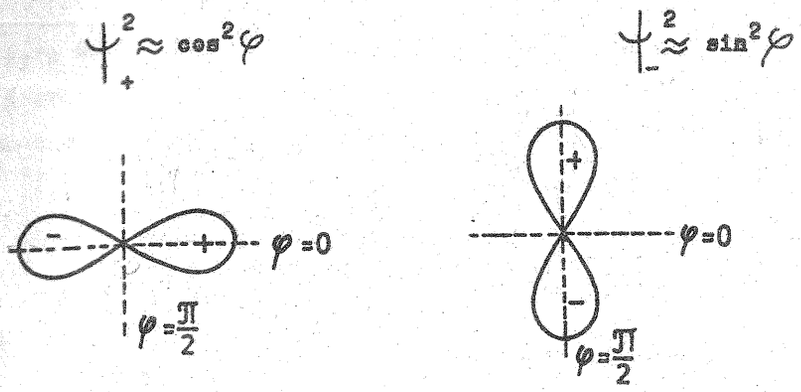
In locul acestor funcţii complex- conjugate putem introduce două funcţii de undă de forma :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0 (e^{i\lambda\varphi} + e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\psi_0 \cos\lambda\varphi \qquad \text{I.15 a}$$

$$\psi_- = \frac{1}{i\sqrt{2}} \psi_0 (e^{i\lambda\varphi} - e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\psi_0 \sin\lambda\varphi \qquad \text{I.15 b}$$

Acestea sînt funcţii de undă reale, funcţii corecte ale aproximaţiei de ordin zero. Distribuţia densităţii norului de probabi-

litâţi, în cazul $\lambda = 1$, este de forma :



Aplicînd operaţia de oglindire $\varphi' = -\varphi$, prima funcţie nu-şi schimbă semnul; $\cos(-\varphi) = \cos\varphi$. O stare a cărei funcţie proprie nu-şi schimbă semnul la operaţia de oglindire menţionată, este denumită stare pozitivă. La aceeaşi operaţie de oglindire, funcţia a doua îşi schimbă semnul ; $\sin(-\varphi) = -\sin\varphi$. Starea corespunzătoare este denumită stare negativă. Rezultă că stările $\lambda > 0$ sînt un ansamblu de stări pozitive şi negative. In absenţa unor perturbaţii, stările reprezentate de cele două funcţii, pe care le-am putea nota π^+, π^-, δ^+, δ^- ... au exact aceeaşi energie deci sînt stări suprapuse (degenerate). Dacă apare o perturbaţie, de exemplu rotaţia moleculei, apar două nivele distincte, caracterizate de funcţiile ψ_+ şi ψ_- .

In cazul moleculelor liniare care prezintă un centru de simetrie, stările monoelectronice pot fi stări pare (g) şi impare (u). Pentru stările pare, funcţia de undă ψ_{el} nu-şi schimbă semnul cu ocazia oglindirii în centrul de simetrie iar pentru cele impare şi-l schimbă. Se pot defini deci stări de tipul :

σ_g, σ_u, π_g, π_u, δ_g, δ_u etc

Să examinăm, în continuare, stările electronice pentru ionul moleculei de hidrogen referindu-ne la cazurile limită $r \to 0$ și $r \to \infty$. In primul caz, sistemul studiat tinde să devină ion de heliu, cu număr de masă $2(^2_2H^+_e)$.

Pentru acest sistem atomic ipotetic pe care-l vom denumi "atom unit" se definesc nivelele:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d...

In cazul cînd stările moleculei sînt puse în corespondență cu stările acestui atom, starea unui electron din moleculă se notează prin $n\ell\sigma$, $n\ell\pi$, $n\ell\delta$ ... Deci starea electronului din "atomul unit" precede simbolul corespunzător stării electronului molecular. Urmează că stărilor ns ale "atomului unit" le corespund stările moleculare: $1s\sigma$, $2s\sigma$, $3s\sigma$ ... pentru n=1, 2,3,...

Din stările p(ℓ=1, m_ℓ =0$\pm$1) se formează nivele σ și nivele π. Sînt posibile deci stările:

$$2p\sigma,\ 2p\pi;\ 3p\sigma,\ 3p\pi \ ...$$

In mod analog, din nivelele n d se formează nivelele $nd\sigma$, $nd\pi$, $nd\delta$...

In cazul separării nucleului "atomului unit" în două nuclee identice, se păstrează centrul de simetrie de aceea se păstrează paritatea sau imparitatea nivelelor. Nivelele care provin din nivelele s și d sînt pare iar cele care provin din nivelele p și f sînt impare. In tabelul I.2 prezentăm stările posibile ale electronilor din moleculele biatomice pentru $n \leq 3$,

avînd în vedere stările care-i caracterizează în "atomul unit". Indicii g și u indică paritatea nivelelor.

Tabelul I.2

n	ℓ=0 λ=0	ℓ = 1		ℓ = 2		
		λ=0	λ =1	λ= 0	λ= 1	λ= 2
1	$1s\sigma_g$	-	-	-	-	-
2	$2s\sigma_g$	$2p\sigma_u$	$2p\pi_u$	-	-	-
3	$3s\sigma_g$	$3p\sigma_u$	$3p\pi_u$	$3d\sigma_g$	$3d\pi_g$	$3d\delta_g$

Calculul arată că atît timp cît nucleele sînt foarte apropiate, ordinea energetică a nivelelor este următoarea:

$$1s\sigma,\ 2p\sigma,\ 2p\pi,\ 3s\sigma,\ 3p\sigma,\ 3d\sigma,\ 3d\pi,\ 3d\delta \text{ etc}$$

Cînd distanța dintre nuclee crește, această ordine este sensibil modificată și nu poate fi determinată decît prin studiul detaliat al ansamblului de ecuații I.8.

Cînd starea unui electron molecular este exprimată prin orbitalul pe care l-ar ocupa în sistemul disociat, simbolul atomic se scrie după simbolul molecular. Se obțin astfel stările:

$$\sigma_g 1s,\ \sigma_g 2s,\ \sigma_g 2p,\ \pi_g 2p,\ \sigma_g 3s,\ \sigma_g 3p...$$

$$\sigma_u 1s,\ \sigma_u 2s,\ \sigma_u 2p,\ \pi_u 2p,\ \sigma_u 3s,\ \sigma_u 3p...$$

Cum se va vedea mai departe, energia orbitalilor simetrici (g) pentru λpar(σ, δ...) este mai mică decît cea a orbitalilor antisimetrici (u) iar pentru stările π, φ...(λ-impar) este invers. Ne putem aștepta deci ca electronii în stările σ_g, π_u, δ_g ... să fie de legătură iar stările σ_u, π_g, δ_u ... să fie de antilegătură.

După cum rezultă de mai sus, fiecare orbital molecular al sistemului H_2^+ poate fi pus în legătură, pe de o parte, cu un orbital atomic al "atomului unit" $^2_2He^+$, iar pe de altă parte, cu unul din orbitalii posibili ai sistemului $H + H^+$ care rezultă prin îndepărtarea suficientă a nucleelor (disocierea moleculei). Mărind distanța internucleară r, orbitalii moleculari trec în orbitalii atomici din care s-au format iar dacă r tinde către zero, orbitalii moleculari trec în orbitali atomici ai "atomului unit". Despre aceste transformări se poate forma o imagine pe baza diagramei de corelație prezentată în figura I.4 pentru o moleculă biatomică homonucleară, din care face parte și ionul H_2^+. In stînga sînt date cîteva nivele ale atomului unit și nivelele moleculare în care acestea se desfac, iar în dreapta sînt indicate stările atomilor separați și orbitalii moleculari care pot fi formați din combinații liniare ale orbitalilor atomici.

Liniile orizontale din figura I.4 exprimă energii calculate pentru distanțe r determinate. Ele sînt racordate prin drepte oblice punctate. Această racordare reflectă, schematic, comportarea energiei nivelelor electronice pentru distanțe r intermediare.

Din diagrama de corelație se observă că în general orbitalii moleculari de antilegătură trec în orbitali atomici ai "atomului unit" corespunzători unui număr cuantic principal mai mare decît cel din care s-a format orbitalul molecular (orbitali atomici "promovați") . In cazul orbitalilor moleculari de legătură, numărul cuantic principal n se

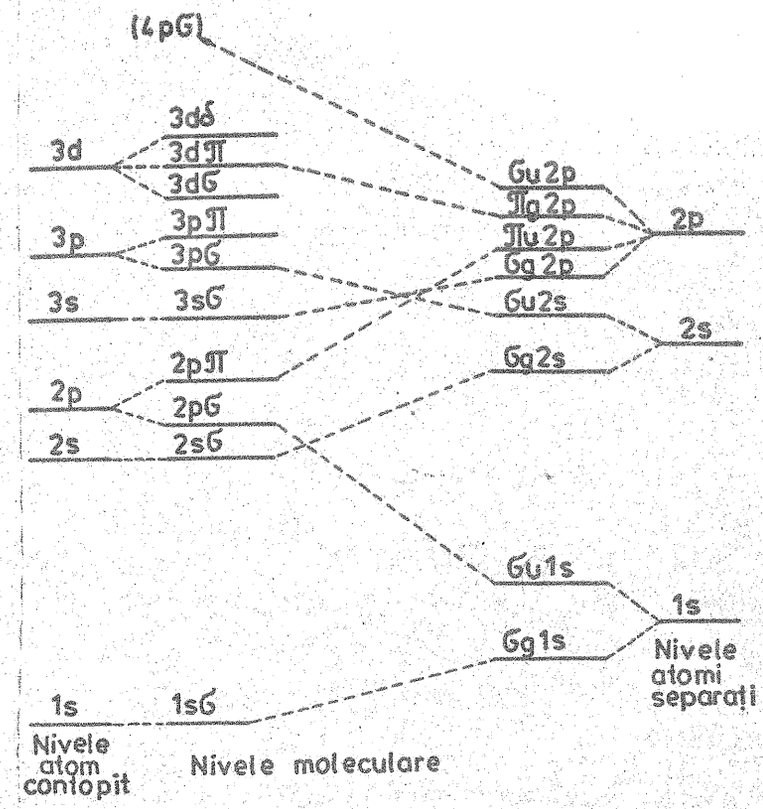


Fig.I.4. Diagrama de corelație pentru o moleculă biatomică formată din atomi identici.

păstrează la contopirea nucleelor. Există și unele cazuri cînd n poate să crească; de exemplu, din orbitalul molecular $\sigma_g 2p$ se formează orbitalul "promovat" 3s. In asemenea cazuri, orbitalul molecular de antilegătură corespunzător conduce la un orbital atomic cu număr cuantic principal și mai mare. De exemplu, din $\sigma_u 2p$ se formează orbitalul 4p.

Diagrama de corelaţie prezintă o deosebită importanţă deoarece ea ajută mult la înţelegerea structurii moleculelor.

Din rezolvarea sistemului de ecuaţii I.8 se determină, cu precizie, funcţia $E_{el}(r)$ pentru fiecare triplet de valori n, ℓ, λ şi pentru fiecare distanţă internucleară. In figura I.5 prezentăm curbele de energie potenţială pentru cîteva stări electronice ale moleculei H_2^+.

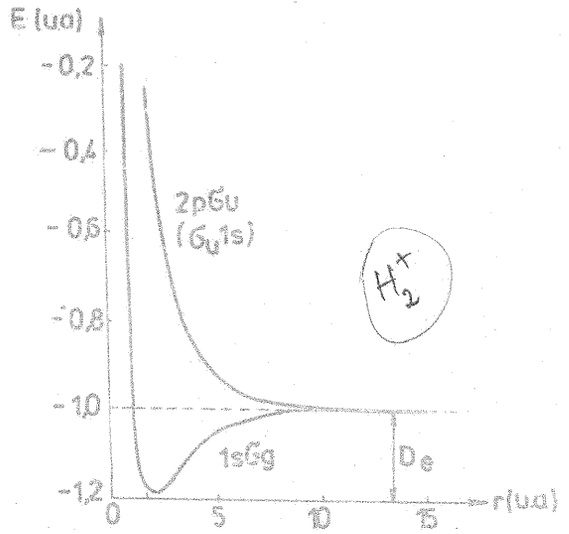


Fig.I.5. Curbe de energie potenţială pentru molecula H_2^+.

Ca unitate de măsură pentru energie se foloseşte energia de ionizare a atomului de hidrogen, iar distanţa internucleară se exprimă în unităţi atomice:

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}$$

Se observă că orice curbe prezintă un minim pentru o distanţă internucleară dată. Existenţa acestui minim dovedeşte

că sistemul format posedă o stabilitate. Diferenţa între minimul curbei de energie pentru starea fundamentală 1s σg şi asimptota acestei curbe reprezintă energia de disociere chimică (D_e).

După cum rezultă din figură, din cauza interacţiunii cu celălalt nucleu, nivelul energetic corespunzător stării fundamentale a atomului de hidrogen, se scindează în două nivele notate prin 1s σg şi 2p σu care se mai poate nota şi sub forma σu 1s dacă-l raportăm la stările atomului de hidrogen provenit din disocierea sistemului H_2^+. In starea fundamentală 1s σg energia sistemului trece printr-un minim pronunţat la r_e=1,07 Å. In această stare, energia sistemului este cu 2,78 eV mai mică decît energia atomului de H în starea fundamentală, deci electronul realizează o legătură chimică între cele două nuclee. Energia de legătură, de 2,78 eV, precum şi distanţa internucleară de echilibru (1,07 Å) sînt în foarte bună concordanţă cu datele spectroscopice (experimentale).

Energia $E_{el}(r)$ se comportă ca energie potenţială doar în ceea ce priveşte determinarea ansamblului de forţe care acţionează asupra nucleelor, cînd distanţa între acestea variază. După cum s-a amintit, ea include energia totală (cinetică şi potenţială) a electronului şi energia de respingere a celor două nuclee. Creşterea rapidă a energiei potenţiale spre distanţe mici internucleare este datorită creşterii respingerii nucleelor care nu mai este compensată prin efectul de legătură a sarcinii electronice.

In prima stare excitată (2p σu), pentru orice valoare r, energia totală este mai mare decît energia atomului de hidrogen şi din această cauză, sistemul H_2^+ se disociază într-un atom de hidrogen şi un proton. (Bilanţul energetic nu este [illegible]

cesului de formare a moleculei).

Stările electronice excitate ale sistemului H_2^+ sînt foarte puţin populate. La temperaturi nu prea ridicate, practic toate moleculele H_2^+ se vor găsi în starea 1 s σ_g şi energia lor potenţială va fi reprezentată prin porţiunea de curbă apropiată de minim.

Un orbital molecular care determină formarea unei molecule stabile, este un orbital de legătură (liant). Corespunzător orbitalului de legătură, putem folosi noţiunea de electron de legătură. Această noţiune nu are semnificaţie în cazul sistemului H_2^+ pentru că unicul electron este şi de legătură şi de antilegătură, după starea în care se găseşte. In cazul sistemelor mai complexe, noţiunea de electron de legătură, de antilegătură sau de nelegătură (neparticipant la legătură) are o importanţă deosebită.

Un alt aspect al problemei sistemului H_2^+ este determinarea funcţiilor proprii ψ corespunzătoare diferitelor stări, inclusiv stării normale, care permit să se studieze repartiţia spaţială a densităţii norului de probabilităţi $|\psi|^2$ (densitatea norului electronic). Asupra acestei probleme vom mai reveni, de aceea, în acest paragraf, reproducem doar alura curbei care reprezintă repartiţia densităţii $|\psi|^2$ în lungul axei moleculei H_2^+ pentru starea normală 1 s σ_g şi pentru starea instabilă 2 p σ_u (fig.I.6), în comparaţie cu distribuţia densităţii electronice în jurul a doi atomi de H(1s) izolaţi (punctat). Menţionăm că scara pentru distribuţia norului electr. la atomi este de două ori mai mică decît pentru molecule.

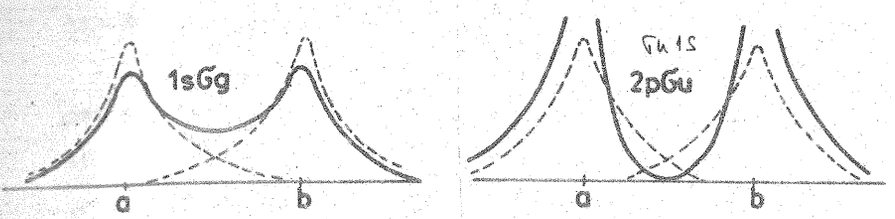


Fig.I.6. Distribuţia densităţii electronice pentru molecula H_2^+ (linii pline) şi pentru doi atomi de hidrogen H(1s) izolaţi (curbe punctate).

Din grafice se poate deduce că densitatea electronică, în regiunea dintre cele două nuclee, este mult mai mare în starea normală decît în starea instabilă. In starea 2 p σ_u, densitatea, în regiunea centrală dintre nuclee, este chiar zero deci este vorba de o suprafaţă nodală într-un plan perpendicular pe axă.

I.2.b. Metoda orbitalilor moleculari

Una dintre metodele aproximative, frecvent folosite în studiul sistemelor moleculare, este metoda orbitalilor moleculari obţinuţi sub formă de combinaţii liniare ai orbitalilor atomici, sau prescurtat ICAO MO (Liniar Combination of Atomic Orbitals... Molecular Orbitals). Preconizată de F.Hund şi R.Mulliken, metoda orbitalilor moleculari consideră că toţi electronii din atomi sînt supuşi cîmpului electric rezultant al nucleelor, bicentric în cazul moleculei biatomice şi policentric în cazul moleculei poliatomice.

Această metodă este de fapt o metodă variațională în care, pentru a obține orbitalii moleculari, se pleacă de la orbitalii atomici (OA) ai atomilor din care este formată molecula și se fac combinații liniare în care coeficienții se consideră variaționali.

Pentru a preciza această metodă ne vom folosi, din nou, de modelul moleculei H_2^+ cu nucleele fixe. (Fig.I.3). Cînd unicul electron se mișcă în vecinătatea nucleului a, Hamiltonianul sistemului nu diferă prea mult de Hamiltonianul atomului de hidrogen, format din electron și nucleul a; influența nucleului b, situat relativ departe, se manifestă doar ca o perturbație. Funcția de undă ψ care descrie starea moleculei, nu va diferi prea mult de funcția de undă ψ_a a atomului de hidrogen H_a.

În vecinătatea nucleului b, funcția de undă ψ va avea caracterul funcției de undă atomică ψ_b. Putem deci să reprezentăm orbitalul molecular ca o combinație liniară a orbitalilor atomici:

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b \qquad \text{I.17}$$

unde c_1 și c_2 sînt parametri care urmează să fie determinați (parametrii variaționali). Să considerăm, de exemplu, orbitalul molecular corespunzător stării fundamentale a ionului molecular de hidrogen H_2^+ ca fiind format dintr-o combinație liniară a orbitalilor atomici corespunzători stării fundamentale a atomilor de hidrogen. În unități atomice, acești orbitali sînt:

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$
$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \qquad \text{I.18}$$

Funcția ψ va fi deci:

$$\psi = \frac{c_1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} + \frac{c_2}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \qquad \text{I.19}$$

Pentru a calcula energia corespunzătoare, vom aplica, orbitalilor determinați de I.17, metoda variațională. Prima etapă a acestei metode constă în a substitui funcția de undă ψ a unui sistem a cărui Hamiltonian este $\hat{H}$ și care satisface ecuația lui Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{I.20}$$

cu o funcție variațională $\psi(c_1\, c_2 \ldots)$ cu parametri variabili. Înmulțim I.20 cu ψ^*, integrăm și obținem

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau = \int \psi^* E \psi \, d\tau \qquad \text{I.20 a}$$

Cum E este o constantă (valoare proprie a operatorului $\hat{H}$) spre deosebire de $\hat{H}$ care este un operator, ecuația I.20.a se poate scrie sub forma

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau = E \int \psi^* \psi \, d\tau \qquad \text{I.20.b}$$

de unde

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \qquad \text{I.21}$$

unde $d\tau$ este elementul de volum determinat de ansamblul de coordonate ale sistemului. Înlocuim ψ cu funcția variațională $\psi(c_1 c_2 \ldots)$ și definim energia prin expresia analogă

$$E(c_1 c_2 \ldots) = \frac{\int \psi^*(c_1 c_2 \ldots)\hat{H}\psi(c_1 c_2 \ldots)\, d\tau}{\int \psi^*(c_1 c_2 \ldots)\psi(c_1 c_2 \ldots)\, d\tau} \qquad \text{I.21.a}$$

Ne propunem să determinăm energia corespunzătoare stării fundamentale a sistemului. După cum știm, acestei stări îi corespunde valoarea minimă a energiei. Să notăm această valoare minimă prin E_0 iar funcția de undă corespunzătoare prin ψ_0. Pentru a obține o funcție $\psi(c_1,c_2)$ care se apropie cel mai mult de funcția de undă corectă a stării fundamentale a sistemului și pentru a obține valorile aproximative ale energiei corespunzătoare, este suficient să punem condițiile de minim pentru expresia I.21.a în raport cu parametrii, nedeterminați încă, c_1 și c_2. Aplicăm deci metoda variațională funcției I.17 și obținem pentru energia $E(c_1,c_2)$ expresia:

$$E(c_1c_2)=\frac{c_1^2H_{aa}+2c_1c_2H_{ab}+c_2^2H_{bb}}{c_1^2S_{aa}+2c_1c_2S_{ab}+c_2^2S_{bb}} \qquad \text{I.22}$$

unde s-au folosit notațiile:

$$H_{aa}=\int\psi_a^*\hat{H}\psi_a d\tau \qquad S_{aa}=\int\psi_a^*\psi_a d\tau$$
$$H_{bb}=\int\psi_b^*\hat{H}\psi_b d\tau \qquad S_{bb}=\int\psi_b^*\psi_b d\tau \qquad \text{I.23}$$
$$H_{ab}=\int\psi_a^*\hat{H}\psi_b d\tau \qquad S_{ab}=\int\psi_a^*\psi_b d\tau$$

Deoarece funcțiile ψ_a și ψ_b nu diferă decît prin originea sistemului de coordonate (sînt echivalente) și satisfac condiția de normare $\left(\int\psi_a^*\psi_a d\tau=1;\int\psi_b^*\psi_b d\tau=1\right)$ sînt valabile relațiile:

$$H_{aa}=H_{bb}=C \qquad \text{I.24.a}$$
$$S_{aa}=S_{bb}=1 \qquad \text{I.24.b}$$

la care mai adăugăm

$$H_{a\,b}=H_{ba}=A \qquad \text{I.24.c}$$

Pe de altă parte se poate arăta că

$$S=S_{ab}=S_{ba}\leq 1 \qquad \text{I.25}$$

semnul egal nefiind valabil decît pentru cazul $\psi_a\equiv\psi_b$. C se numește integrală coulombiană, A - integrală de schimb iar S - integrală de acoperire sau de suprapunere. Această "integrală de suprapunere" măsoară gradul de acoperire a celor doi orbitali atomici și determină, în primă aproximație, tăria legăturii. Cu cît suprapunerea orbitalilor este mai mare, cu atît mai puternică este legătura. Apropierea nucleelor pînă la contopire, cînd S ar fi maxim, este împiedicată de respingerea reciprocă a nucleelor și electronilor.

Conform metodei variaționale, cele mai mici valori ale parametrilor c_1 și c_2 considerați ca variabile în ecuația I.22, sînt cele care conduc la valoarea minimă a energiei $E(c_1,c_2)$. Punînd

$$\frac{\partial E(c_1c_2)}{\partial c_1}=0\ ;\quad \frac{\partial E(c_1c_2)}{\partial c_2}=0 \qquad \text{I.26}$$

și ținînd cont de I.24, I.25. se obține sistemul de ecuații seculare, din care se determină c_1 și c_2

$$c_1(C-E)+c_2(A-ES)=0$$
$$c_1(A-ES)+c_2(C-E)=0 \qquad \text{I.27}$$

In acest sistem s-a înlocuit $E(c_1\ c_2)$ prin E ținînd seama că este vorba de valoarea minimă a acestei funcții, valoare care se apropie cel mai mult de energia pe care o căutăm. Pentru ca sistemul I.27 de ecuații liniare și omogene să posede soluții

nebanale, trebuie ca determinantul sistemului să fie zero.

$$\begin{vmatrix} C - E & A - ES \\ A - ES & C - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{I.28}$$

adică

$$(1-S^2)E^2 - 2E(C-SA) + C^2 - A^2 = 0 \qquad \text{I.29}$$

Ecuaţia I.29 are două soluţii:

$$E_S = \frac{C+A}{1+S} \quad ; \quad E_{AS} = \frac{C-A}{1-S} \qquad \text{I.30}$$

Prima din aceste valori, introdusă în I.27 dă $c_1 = c_2$ iar a doua dă $c_1 = -c_2$. Celor două soluţii le corespund două funcţii aproximative ψ_S şi ψ_{AS} care trebuie să satisfacă condiţia de normare. Aplicînd condiţia de normare funcţiei I.18 şi ţinînd seama de condiţiile $c_1 = \pm c_2$ se obţine:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S = 1 \qquad \text{I.31}$$

de unde

$$c_1 = \pm c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1\pm S)}} \qquad \text{I.32}$$

Cele două funcţii de undă corespunzătoare valorilor energiei E_S respectiv E_{AS}, sînt date de expresiile:

$$\psi_S = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2(1+S)}} \quad ; \quad \psi_{AS} = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2(1-S)}} \qquad \text{I.33}$$

ψ_S fiind o funcţie simetrică iar ψ_{AS} asimetrică în raport cu permutarea nucleelor.

Energiile E_S şi E_{AS} pot fi calculate din relaţiile I.30 folosind Hamiltonianul sistemului H_2^+ care, în unităţi atomice, este dat de relaţia:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r} \qquad \text{I.34}$$

Deoarece ψ_a şi ψ_b sînt orbitalii 1s ai atomului de hidrogen, putem scrie:

$$(-\frac{1}{2}\nabla - \frac{1}{r_a})\psi_a = E_H \psi_a \qquad \text{I.35}$$

unde E_H reprezintă energia atomului de hidrogen în stare normală (1s). Din I.34 şi I.35 se obţine:

$$\psi_a^x \hat{H} \psi_a = (E_H - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r})\psi_a^2 \qquad \text{I.36}$$

iar integralele C şi A pot fi scrise sub forma:

$$C = \int \psi_a^x \hat{H} \psi_a d\tau = E_H + \frac{1}{r} - \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau$$
$$A = H_{ab} = H_{ba} = (E_H + \frac{1}{r})S - \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau \qquad \text{I.37}$$

Pentru energie, ţinînd seama de I.30, se găsesc expresiile:

$$E_S = E_H + \frac{1}{r} - \frac{\int \psi_a^2/r_b d\tau + \int \psi_a \psi_b / r_a d\tau}{1+S}$$
$$E_{AS} = E_H + \frac{1}{r} - \frac{\int \psi_a^2/r_b d\tau - \int \psi_a \psi_b / r_a d\tau}{1-S} \qquad \text{I.38}$$

sau:

$$E_S = E_H + \frac{C'+A'}{1+S}$$
$$E_{AS} = E_H + \frac{C'-A'}{1-S} \qquad \text{I.39}$$

unde s-au folosit notaţiile:

$$C' = \frac{1}{r} - \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau$$
$$A' = \int (\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a})\psi_a \psi_b d\tau \qquad \text{I.40}$$

În ecuațiile I.39, C' poate fi interpretată ca energia de interacțiune Coulombiană a sistemului $M^+ + H$ care se compune din interacțiunea celor două nucleе și din interacțiunea unui nucleu cu electronul care ocupă orbitalul $\psi(1s)$ al celuilalt nucleu. Integrala A' nu poate fi interpretată clasic. Ea reflectă faptul că electronul poate ocupa fie orbitalul $\psi_a(1s)$ fie orbitalul $\psi_b(1s)$ și poartă denumirea, pur formală, de "integrală de schimb" sau "integrală de rezonanță", denumire care este sugerată de o analogie cu fenomenul de schimb între două sisteme în rezonanță. Studiul integralelor A' și C' a arătat că există un interval pentru r în care ambele sînt negative și:

$$|A'| > |C'|$$

Integrala de rezonanță în valoare absolută, este cu atît mai mare cu cît suprapunerea funcțiilor de undă ψ_a și ψ_b este mai mare.

Rezultă deci că, la fel ca și în cazul metodei Born-Oppenheimer schițată în paragraful precedent, în aproximația LCAO MO, nivelul energetic corespunzător stării fundamentale a atomului de hidrogen se scindează în două nivele; un nivel de legătură E_S cu energia mai mică, precum și un nivel de antilegătură E_{AS} corespunzător unei stări excitate în care molecula H_2^+ se descompune într-un atom H și un proton. Funcția ψ_S ar corespunde funcției aproximative a orbitalului de legătură $1s\sigma_g$ iar ψ_{AS} la cea a orbitalului de antilegătură $2p\sigma_u(1s\sigma_u)$.

Menționăm mai jos cîteva rezultate conținute în expresiile I.33, I.39 și I.40.

1. Distribuția norului de probabilități care decurge din rezultatele obținute prin tratarea sistemului H_2^+ cu metoda variațională, este în bună concordanță cu rezultatele care se

obțin din calculul pe care l-am schițat în paragraful precedent, distribuție ilustrată în figura I.6. Densitatea electronică în spațiu dintre nucleе, este mult mai mare pentru orbitalul ψ_S decît pentru orbitalul ψ_{AS}. Într-adevăr pornind de la relațiile I.33 se obține, în centrul moleculei unde $\psi_a = \psi_b$, pentru densitatea de probabilitate, următoarele relații:

$$\rho_S = \frac{2}{1+S}\psi_a^2 ; \quad \rho_{AS} = 0$$

Deci în starea E_S, o parte relativ mare din sarcina electronică este concentrată între cele două nucleе ceea ce asigură stabilitatea sistemului H_2^+. Funcția de undă ψ_S nu posedă suprafețe nodale deci este vorba de un orbital $\sigma(\lambda=0)$ care poate fi identificat cu orbitalul stării normale $1s\sigma_g$ determinat prin soluția ecuației lui Schrödinger obținută cu metoda Born-Oppenheimer .

Funcția ψ_{AS} posedă o suprafață nodală care trece printre nucleе ceea ce înseamnă că energia corespunzătoare acestui orbital este mai mare în raport cu starea normală $1s\sigma_g$ conform unei reguli generale care spune că dacă din orbitalii atomici se formează orbitali moleculari, cu cît este mai mare numărul suprafețelor nodale, cu atît este mai mare energia orbitalilor moleculari, corespunzători. Acest orbital trebuie să fie identificat cu orbitalul de antilegătură $2p\sigma_u$ (stare instabilă).

Funcțiile de undă ψ_S și ψ_{AS} dau indicații cu privire la distribuția norului de probabilități (nor electronic) în moleculă. În figura I.7 sînt date două secțiuni prin suprafețele corespunzătoare valorilor constante ale densității de

probabilitate. Curbele sînt date pentru starea fundamentală $1s\sigma_g$ și pentru orbitalul de antilegătură $2p\sigma_u$.

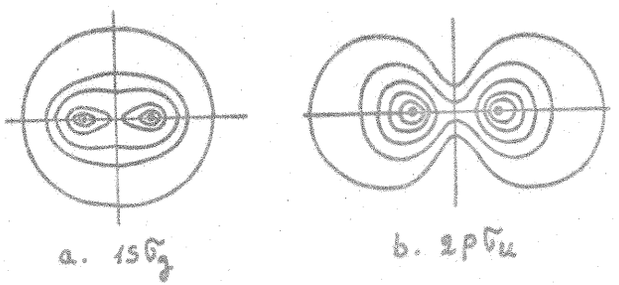


Fig.I.7. Linii de egală densitate de probabilitate: a-stare de legătură, b-stare de antilegătură.

După cum rezultă din figură, în domeniul internuclear se produce o creștere a densității de probabilitate, în cazul orbitalului de legătură, față de valoarea ce ar rezulta din aditivitatea densităților de probabilitate atomice (adică în lipsa unei interacțiuni mai puternice) și o micșorare a acestei densități în cazul orbitalului de antilegătură. Ambii orbitali sînt simetrici față de axa moleculei și sînt orbitali de tip σ, iar orbitalul de antilegătură are și un plan nodal.

Reprezentarea grafică a pătratului funcțiilor proprii de-a lungul axei internucleare, dă indicații cu privire la efectul formării orbitalului molecular (OM) asupra distribuției norului electronic. În figura I.8 se prezintă variația densității de probabilitate corespunzătoare orbitalilor atomici în lipsa oricărei interacțiuni (linii punctate) și orbitalilor moleculari formați, $1s\sigma_g$ și $2p\sigma_u$ (linii pline). Pentru ca aceste curbe să fie comparabile, în cazul orbitalilor atomici s-a

reprezentat $1/2\psi^2$.

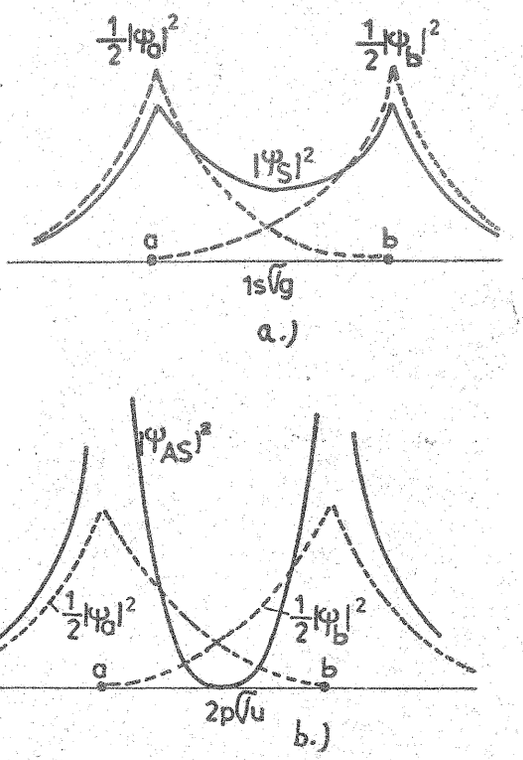


Fig.I.8 Variația densității de probabilitate (ψ^2) cu distanța în cazul orbitalilor atomici (punctat) și orbitalilor moleculari (linii pline) de legătură (a) și de antilegătură (b).

Din figura I.8 rezultă clar creșterea densității de probabilitate în regiunea dintre cele două nuclee în cazul orbitalului de legătură și descreșterea ei la orbitalul de antilegătură.

2. Energiile electronice E_S și E_{AS} pot fi calculate,

de forma explicită a funcţiilor de undă ψ_a şi ψ_b. Odată cu micşorarea distanţei dintre nucleo, creşte suprapunerea funcţiilor de undă ψ_a şi ψ_b şi ca urmare integrala de rezonanţă, care depinde de această suprapunere, creşte în valoare absolută; ea duce la micşorarea energiei stării simetrice şi creşterea energiei stării asimetrice. Se obţine, prin urmare, o curbă de atracţie în primul caz şi o curbă de repulsie în al doilea caz. Curbele calculate după această metodă pentru stările ionului H_2^+ care se obţin din starea fundamentală a atomului de hidrogen, au aspectul curbelor prezentate în figura I.5. Pentru starea stabilă, care este starea fundamentală a ionului H_2^+, energia de disociere se găseşte 1,76 eV în loc de 2,79 eV cum dă experienţa, iar distanţa de echilibru, 1.32 Å în loc de 1,08 Å. Această nepotrivire se datoreşte caracterului aproximativ al metodei.

Deşi nu se obţine o concordanţă cantitativă, totuşi calitativ alura generală a celor două curbe este aceiaşi ceea ce justifică aplicabilitatea metodei prezentate, pentru lămurirea naturii legăturii chimice.

Concordanţa între experienţă şi teorie poate fi mult îmbunătăţită dacă se introduc unii parametri variaţionali prin care să se ţină seama de modificările orbitalilor atomici în procesul de formare a moleculei sau, cu alte cuvinte, de natura moleculară a orbitalilor.

In consideraţiile precedente orbitalii moleculari s-au obţinut sub forma unor combinaţii liniare ale orbitalilor atomici, în particular orbitalii $\psi_a(1s)$ şi $\psi_b(1s)$ care se caracterizează printr-o simetrie sferică. Dar odată cu apropierea atomilor unul faţă de altul pentru a forma molecula, are

loc o interacţiune între norii electronici corespunzători celor doi orbitali atomici precum şi o interacţiune reciprocă între nucleul unui atom şi norul electronic al celuilalt atom. Deci la apropierea celor doi atomi are loc o polarizare reciprocă a acestora care face ca distribuţia sarcinii în jurul nucleelor să-şi piardă simetria sferică.

Pentru a ţine seama de repartiţia sarcinii electronice în spaţiul dintre cele două nucleo, James (1935) utilizează, pentru calculul stării normale a moleculei H_2^+, funcţia

$$\psi_S \approx \left[1 + \beta\left(\frac{r_a - r_b}{r}\right)^2\right] \cdot e^{-\frac{\alpha(r_a + r_b)}{r}} \qquad \text{I.41}$$

care conţine coordonatele eliptice, adecvate studiului moleculei H_2^+ şi parametri variaţionali α şi β. Rezultatele obţinute cu această funcţie sînt în foarte bună concordanţă cu datele experimentale.

Metoda LCAO MO este generală şi poate fi aplicată nu numai la molecula de H_2^+ ci şi la moleculele biatomice sau chiar poliatomice.

I.3. Molecula de hidrogen

I.3a. Metoda Heitler-London

Fundamentarea teoretică a legăturii chimice în cazul moleculei de hidrogen, poate fi rezolvată cu o bună precizie prin metodele mecanicii cuantice. Această moleculă oferă cel mai simplu exemplu de legătură covalentă. Din această cauză, curînd după descoperirea mecanicii cuantice, W.Heitler şi F. London au încercat să facă un calcul cuantomecanic al stării fundamentale a moleculei H_2. Prezentăm, în cele ce urmează, metoda lui Heitler şi London (metoda legăturilor de valenţă)

cată la studiul moleculei de hidrogen.

Operatorul energiei are forma :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta_b + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{1}{r_{ai}} + \frac{1}{r_{bi}}\right)\right] \quad \text{I.42}$$

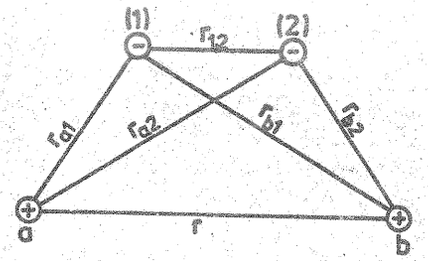


Fig. I.9 Distanţele între particule, în molecula de hidrogen.

Semnificaţia mărimilor din formulă reiese din figura I.9 unde prin a şi b se notează cele două nuclee din molecula H_2, iar prin (1) şi (2), cei doi electroni. Deosebirea fundamentală faţă de cazul moleculei -ion H_2^+, constă în aceea că aici se adaugă energia de respingere a electronilor $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}}$. In acest caz ecuaţia lui Schrödinger are următoarea formă :

$$\hat{H}\psi(1,2) = E(r)\psi(1,2) \quad \text{I.43}$$

→ Funcţia de undă $\psi(1,2)$ depinde de coordonatele ambilor electroni şi de distanţa dintre nuclee, considerată fixă, aceasta din urmă fiind un parametru. Pentru a rezolva ecuaţia I.43 vom folosi metoda perturbaţiilor.

Presupunem deci că cei doi atomi de hidrogen se găsesc la o distanţă suficient de mare unul de altul încît nu interacţionează între ei. Considerăm că electronul (1) se menţine în vecinătatea nucleului a iar electronul (2), în vecinătatea nu-

cleului b. Rezultă $r \to \infty$, $r_{b1} \to \infty$, $r_{a2} \to \infty$, $r_{1,2} \to \infty$.

In aceste condiţii ecuaţia I.43 devine:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta_a - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{a1}}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta_b - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{b2}}\right)\right]\psi_o(1,2) = E_\infty\psi_o(1,2) \quad \text{I.44}$$

unde $\psi_o(1,2)$ este funcţia de undă care descrie starea moleculei în care atomii sînt foarte departe unul de altul.

E_∞ este energia sistemului format din doi atomi de hidrogen care nu interacţionează între ei (conform condiţiilor puse) deci:

$$E_\infty = 2E_o$$

unde E_o este energia atomului de hidrogen, izolat, în starea fundamentală. In ecuaţia I.44 variabilele sînt separate iar soluţia se poate lua sub forma:

$$\psi_o(1,2) = \psi_a(1).\psi_b(2) \quad \text{I.45a}$$

unde orbitalii atomici $\psi_{a(1)}$ şi $\psi_{b(2)}$ sînt soluţiile ecuaţiilor:

$$\Delta\psi_a(1) + \frac{2m_o}{\hbar^2}\left(E_o + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{a1}}\right)\psi_a(1) = 0$$

$$\Delta\psi_b(2) + \frac{2m_o}{\hbar^2}\left(E_o + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{b2}}\right)\psi_b(2) = 0 \quad \text{I.46}$$

$\psi_{a(1)}$ caracterizează starea atomului format din nucleul a şi electronul (1) şi depinde de coordonatele primului electron, iar $\psi_{b(2)}$, starea atomului format din nucleul b şi electronul (2) şi depinde de coordonatele celui de al doilea electron.

Metoda lui Heitler şi London se bazează pe imposibilitatea de a distinge între două particule echivalente ale unui sistem (degenerescenţă de schimb). Din acest punct de vedere, cînd se neglijează interacţiunile, funcţia:

$$\psi_0(2,1) = \psi_b(1).\psi_a(2) \qquad \text{I.45b}$$

este la fel de justificată ca şi funcţia $\psi_a(1).\psi_b(2)$ pe care am utilizat-o mai sus. Cele două soluţii corespund la aceiaşi energie totală, $E_{oo} = 2E_o$. Avem astfel două stări ale moleculei cu aceiaşi energie, adică o stare dublu degenerată. Această degenerescenţă datorită indiscernabilităţii electronilor şi posibilităţii schimbului lor, se numeşte degenerescenţă de schimb. Putem deci presupune că funcţia de undă reală pentru molecula biatomică conţine, într-o anumită proporţie, ambele funcţii.

O soluţie mai generală, în aproximaţia de ordin zero, o constituie combinaţiile liniare ale celor două soluţii, deci:

$$\psi = c_1\left[\psi_a(1).\psi_b(2)\right] + c_2\left[\psi_b(1).\psi_a(2)\right] \qquad \text{I.47}$$

Printr-un procedeu analog cu cel folosit la ionul moleculei de hidrogen se obţine:

$$c_1^2 = c_2^2 \longrightarrow c_1 = \pm c_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pm 2S^2}} \qquad \text{I.48}$$

unde:

$$S^2 = \iint \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_b(1)\psi_a(2)\,d\tau_1 d\tau_2 \qquad \text{I.49}$$

este integrala de suprapunere. S-a notat prin $d\tau_1$ şi $d\tau_2$ elementele de volum ale integrării care se referă la primul electron, respectiv al doilea. Se obţin următoarele funcţii de undă:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\right] \qquad \text{I.50a}$$

$$\psi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \qquad \text{I.50b}$$

Aceste funcţii satisfac condiţiile de simetrie în raport cu permutarea electronilor. Cu ocazia permutării electronilor, funcţia ψ_S nu-şi schimbă semnul (simetrică) iar funcţia ψ_{AS} îşi schimbă semnul (asimetrică). Funcţiile (I.50) sînt soluţii exacte în aproximaţia de ordin zero, deci cînd nu se ţine seama de interacţiunea între cei doi atomi de hidrogen; ele pot fi considerate soluţii aproximative cînd distanţele interatomice sînt finite.

Se ştie că probabilitatea ca un electron să se găsească la momentul t într-un element de volum $d\tau$, în jurul unui punct de coordonate r, Θ, φ, este dată, după interpretarea lui Max Born, de expresia $|\psi|^2 d\tau$. Pentru orbitalul molecular ψ_S, densitatea norului de probabilităţi este:

$$\psi_S^2 = \frac{1}{2(1+S^2)}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right]^2 \qquad \text{I.51a}$$

sau

$$\psi_S^2 = \frac{1}{2(1+S^2)}\left[\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) + 2\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_b(1)\psi_a(2)\right] \qquad \text{I.51b}$$

În această expresie, primii doi termeni descriu distribuţia densităţii norului de probabilităţi în vecinătatea nucleelor a şi b cînd acestea se află la o distanţă mare unul de altul. Al treilea termen reprezintă tocmai creşterea norului electronic în

spaţiul dintre nucleee atunci cînd acestea se apropie, deci, funcţiile de undă atomice se suprapun. Acest exces de sarcină negativă asigură legătura chimică. De aceea orbitalul ψ_S poartă denumirea de orbital molecular de legătură sau orbital liant.

Pentru orbitalul ψ_{AS}, densitatea norului electronic este :

$$\psi^2_{AS} = \frac{1}{2(1-S^2)}\left[\psi^2_a(1)\psi^2_b(2)+\psi^2_b(1)\psi^2_a(2) - 2\,\psi_a(1)\psi_b(2)\,\psi_b(1)\psi_a(2)\right] \qquad \text{I.52}$$

Se observă că în acest caz apare o diminuare a densităţii norului electronic în spaţiul dintre nuclee ceea ce determină respingerea reciprocă a nucleelor. Orbitalul ψ_{AS} se numeşte orbital molecular de antilegătură sau orbital antiliant. Distribuţia densităţii norului electronic exprimată prin $|\psi_S|^2$ şi $|\psi_{AS}|^2$ este analoagă cu cea prezentată pentru molecula -ion H_2^+ (fig. I.8), de aceea nu mai revenim asupra graficelor.

Soluţia ecuaţiilor seculare, scrise pentru molecula H_2, permite să se obţină energia corespunzătoare celor două stări.[*]

$$\text{a)}\ E_S = 2E_o + \frac{C+A}{1+S^2} \qquad \text{b)}\ E_{AS} = 2E_o + \frac{C-A}{1-S^2} \qquad \text{I.53}$$

unde

$$C = \iint \psi^2_a(1)\psi^2_b(2)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{1,2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}}\right] d\tau_1 d\tau_2 \qquad \text{I.54}$$

[*] V.I.Minkin,B.I.Simkin, R.M.Mineaev - Teoria stroen. molekul, Moskwa, 1979, p.89
I.G.Murgulescu - Introducere în chimia fizică, Vol. I.1(atomi, molecule, legătură chimică)Ed. Academiei R.S.R, Bucureşti, 1976, p.375

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\iint \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)\left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}}\right] d\tau_1 d\tau_2 \qquad \text{I.54b}$$

Integrala C, numită integrală coulombiană, dă valoarea medie a interacţiunii electrostatice(coulombiene) a atomilor. Mărimea integralei A, denumită, formal, integrală de schimb, depinde de gradul de suprapunere a funcţiilor de undă ψ_a şi ψ_b; ea este cu atît mai mare cu cît gradul de suprapunere este mai mare. Această integrală apare ca urmare a modului în care am construit soluţiile $\psi_o(1,2)$ şi $\psi_o(2,1)$ (pe baza indiscernabilităţii electronilor).

Integralele A şi C sînt negative dar $|A| > |C|$. Rezultă că energia stării simetrice este mai mică decît energia stării asimetrice,

$$E_S < E_{AS}$$

Fiind funcţie de distanţa dintre nuclee, se obţine,pentru E_S(relaţia I.53a), o curbă de atracţie, iar pentru E_{AS} (I.53b) o curbă de respingere. Ambele curbe sînt reprezentate în figura I.10. Liniile continue reprezintă curbele energetice calculate, iar cele trasate punctat corespund valorilor experimentale. Punctul zero al scării energetice corespunde energiei $2E_o$. Minimul curbei corespunzătoare stării E_S se găseşte la 0,87 Å faţă de valoarea experimentală care este 0,74 Å şi corespunde la 3,14 eV faţă de 4,75 eV, valoarea experimentală. Se observă deci că metoda Heitler-London dă un tablou calitativ corect, ca şi alte metode aproximative, bazate pe funcţii de undă atomice.

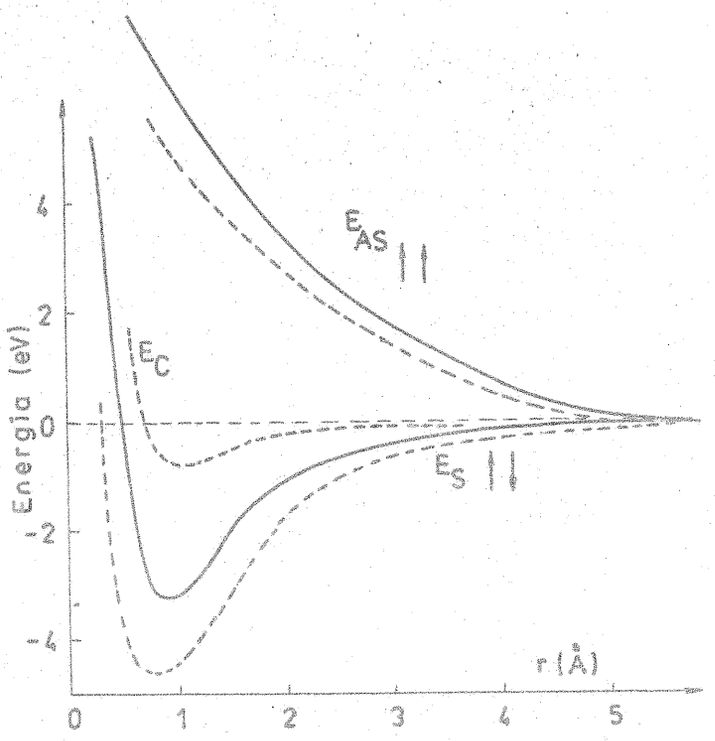


Fig.I.10. Curbele energiei potențiale ale moleculei de H_2 calculate după metoda Heitler și London (liniile neîntrerupte)și curbele reale(punctat).

Analizînd cele două curbe din figura 1.10 rezultă că legătura covalentă se explică prin suprapunerea funcțiilor de undă ψ_a și ψ_b (suprapunerea norilor de probabilități). Semnele diferite cu care figurează A și S^2 în relațiile I.53a,b, duc la o deosebire calitativă între cele două stări. Dacă în aceste formule se lasă deoparte integralele A și S^2 și se păstrează doar termenul coulombian care are o interpretare clasică, calculele conduc la curba E_c cu un minim foarte mic în vecinătatea lui r_e.

Aceasta subliniază clar natura cuantică a legăturii covalente. Ea decurge din particularitatea unui sistem de particule identice, legată de indiscernabilitatea lor fizică și exprimată, în teoria cuantică, prin condițiile de simetrie impuse funcției de undă care descrie sistemul de particule identice. Deci, în molecula de hidrogen, distanței de echilibru îi corespund două nivele energetice; unul de legătură, aflat sub nivelul orbitalilor atomici inițiali și unul de antilegătură, aflat deasupra acestor nivele. In cazul general, dacă interacționează N orbitali atomici, se formează N orbitali moleculari. Dintre aceștia, în cazul cel mai simplu, jumătate sînt de legătură iar cealaltă jumătate sînt de antilegătură.

In tabelul 1.3 sînt date valorile integralelor C și A precum și energia stării fundamentale (E_S) și excitate(E_{AS}) pentru molecula de hidrogen, calculate prin metoda Heitler-London, în funcție de distanța internucleară r.

Tabelul 1.3.

r/a_0	C, eV	A, eV	E_S, eV	E_{AS}, eV
0	∞	∞	∞	∞
0,5	22,1067	18,0919	- 6,2978	24,4604
1,0	2,6067	-2,4407	-27,1147	- 8,0324
1,5	- 0,2830	-5,3985	-30,2779	-18,5286
2,0	- 0,5211	- 3,2693	-30,0303	-23,0210
2,5	- 0,3456	-1,9795	-29,1310	-25,1420
3,0	- 0,1891	-0,9877	-28,3447	-26,1923
4,0	- 0,0499	-0,2762	-27,5201	-26,9705

I.3.b. Funcțiile de spin

Prin funcțiile ψ_S și ψ_{AS} s-a ținut seama numai de

coordonatele de poziţie ale electronilor. Dacă ţinem seama şi de coordonatele de spin ale acestora şi admitem o separare a variabilelor în ecuaţia de undă totală, funcţia de undă totală o putem scrie sub forma unui produs între funcţia ψ_S sau ψ_{AS} şi o funcţie de spin φ.

Funcţia de spin, ca şi cele orbitale, are anumite proprietăţi de simetrie. Notăm cu α funcţia de spin pentru descrierea stării electronului care are $m_s=1/2$ şi cu β, pentru $m_s=-1/2$. Funcţia φ o putem scrie sub următoarele forme:

$$\varphi_1 = \alpha(1)\cdot\alpha(2) \qquad \text{I.55a}$$

$$\varphi_2 = \beta(1)\cdot\beta(2) \qquad \text{I.55b}$$

$$\varphi_3 = [\alpha(1)\cdot\beta(2) + \alpha(2)\cdot\beta(1)]\frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{I.55c}$$

$$\varphi_4 = [\alpha(1)\cdot\beta(2) - \alpha(2)\cdot\beta(1)]\frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{I.55d}$$

Primele trei funcţii sînt simetrice faţă de permutarea electronilor iar a patra funcţie este antisimetrică. Primelor trei funcţii le corespund valorile proiecţiei totale ale momentului de spin caracterizate de numerele cuantice $m_s=m_{s_1}+m_{s_2}=0, \pm 1$. Stările corespunzătoare acestor trei funcţii se caracterizează prin acelaşi număr cuantic de spin (S=1) deci este vorba de o stare triplu degenerată. Pentru a patra stare, corespunde $m_s=0$ deci S=0 (spini antiparaleli).

Conform principiului lui Pauli, funcţia de undă totală care include şi funcţia de spin, trebuie să fie antisimetrică în orice stare a moleculei. Dacă, de exemplu, funcţia ψ_S este simetrică, funcţia de spin trebuie să fie, în mod necesar, antisimetrică. Rezultă că funcţiile totale pot fi scrise sub forma:

$$\psi_{(S)} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_b(1)\psi_a(2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]$$

$$\psi^{(1)}_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_b(1)\psi_a(2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\right]$$

$$\psi^{(2)}_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_b(1)\psi_a(2)\right]\alpha(1)\cdot\alpha(2) \qquad \text{I.56.}$$

$$\psi^{(3)}_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_b(1)\psi_a(2)\right]\beta(1)\cdot\beta(2)$$

Starea în care se realizează legătura chimică este o stare de singlet iar starea de antilegătură este o stare de triplet.

I.3.c. Comparaţie între metoda orbitalilor moleculari şi metoda legăturilor de valenţă.

Cele două metode aproximative pe care le-am prezentat mai sus arată că formarea unei molecule stabile este legată de acumularea sarcinii între nuclee iar gradul acestei acumulări determină tăria legăturii. Pe de altă parte ambele metode, în forma lor elementară, dau o interpretare calitativă (semicantitativă) a stabilităţii stărilor electronice. Pentru stările normale, care sînt mai importante din punct de vedere al teoriei valenţei, metoda lui Heitler şi London prezintă unele avantaje. Pe de altă parte, pentru spectroscopia electronică, starea normală şi stările excitate sînt la fel de importante; pentru stările excitate metoda orbitalilor moleculari prezintă avantaje incontestabile.

Pentru a putea compara şi sub alte aspecte, cele două metode, vom preciza funcţia de undă care descrie starea moleculei

de hidrogen, în cadrul metodei orbitalilor moleculari. Așa cum s-a menționat, metoda orbitalilor moleculari ține seama de posibilitatea concentrării sarcinilor celor doi electroni în jurul unui singur nucleu, adică ține seama de posibilitatea formării "moleculelor ionice" sau stărilor excitate cu caracter ionic.

Funcția de undă corespunzătoare stării normale a moleculei de H_2 se poate scrie sub o formă mai generală considerînd că fiecare electron evoluiază în cîmpul creat de ambele nuclee:

$$\psi_{H_2} = N\left[\psi_a(1)+\psi_b(1)\right]\cdot\left[\psi_a(2)+\psi_b(2)\right] \qquad \text{I.57}$$

unde N este un factor de normare. Efectuînd înmulțirea, obținem:

$$\psi_{H_2} = N\left[\psi_a(1)\psi_a(2)+\psi_b(1)\psi_b(2)+\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_b(1)\psi_a(2)\right] \qquad \text{I.57a}$$

Ultimii 2 termeni corespund aproximației lui Heitler și London în timp ce primii doi reprezintă contribuția termenilor ionici. Dar în această reprezentare simplificată, ponderea termenilor ionici este mult exagerată, ea neținînd seama de respingerea mutuală între electronii concentrați în jurul aceluiași nucleu.

Funcția de undă se poate scrie sub o formă mai generală:

$$\psi = \lambda_1\psi_{cov} + \lambda_2\psi_{ionic} \qquad \text{I.58}$$

în care ψ_{cov} este o funcție de tip Heitler - London iar λ_1 și λ_2 sînt parametrii variaționali, mărimea cărora arată contribuția structurilor covalente și ionice la energia totală a legăturii chimice. Noțiunea de moleculă atomică a cărei stare fundamentală se compune din stările atomilor neutri și noțiunea de moleculă ionică a cărei stare fundamentală se compune din stările ionice ale atomilor, sînt relative și se aplică doar în cazuri limită.

Din faptul că funcția de undă de forma I.58 dă rezultate mai apropiate de valorile experimentale decît funcțiile de tip Heitler - London, nu trebuie să se tragă concluzia că structurile covalente și cele ionice ar fi niște structuri reale ale moleculei. Mecanica cuantică ne permite să alegem funcții aproximative cu ajutorul cărora se face calculul aproximativ al energiei prin metoda variațională. Una din posibilități este folosirea unor funcții monoelectronice din care se alcătuiesc produși corespunzători anumitor structuri imaginate și funcția cea mai bună se caută sub forma unor combinații liniare ale acestor produși. Sensul fizic al acestui procedeu este de a da structura moleculei prin suprapunerea unor structuri fictive. Se poate afirma doar că structura reală a moleculei este intermediară între aceste structuri fictive, mai apropiată de structura care intervine cu o pondere mai mare și mai îndepărtată de cea care figurează cu o pondere mai mică. Stările fundamentale ale moleculelor sînt descrise de o funcție de undă de forma I.58 și sînt posibile următoarele trei cazuri :

a) $\lambda_1 \gg \lambda_2 \longrightarrow$ predomină $\psi_{cov} \longrightarrow$ moleculă atomică

b) $\lambda_1 \ll \lambda_2 \longrightarrow$ predomină $\psi_{ionic} \longrightarrow$ moleculă ionică

c) $\lambda_1 \approx \lambda_2 \longrightarrow$ ambele structuri au aceiași pondere

I.4. Stări ionice

Aşa cum s-a amintit în paragraful precedent, în cazul moleculelor trebuie să se aibă în vedere şi existenţa unei forţe de atracţie datorită interacţiunii ionilor de sarcină opusă. Aceste forţe, care, pentru distanţe mari internucleare, derivă din potenţialul $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, devin repulsive cînd sarcinile se întrepătrund; curba de energie a unei stări a moleculei AB, rezultată din atomii $A^+ + B^-$ sau $A^- + B^+$, posedă totdeauna un minim. Dacă este vorba de starea normală, se vorbeşte de o "moleculă ionică". Condiţiile care favorizează existenţa moleculelor ionice rezultă din figurile I.11 şi I.12.

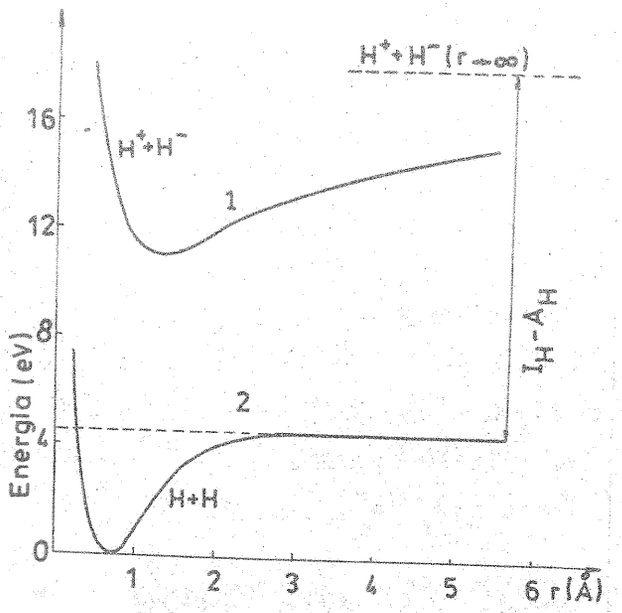


Fig. I.11. Curbele energiei potenţiale pentru molecula H_2 (1- curba ionică; 2- curba atomică)

In figura I.11 sînt reprezentate curbele energiei potenţiale ale moleculei H_2 (1-curba ionică;2-curba atomică). In acest caz nivelul ionic este superior celui atomic; este vorba deci de o moleculă atomică(starea normală este covalentă). In figura I.12 sînt reprezentate aceleaşi curbe pentru molecula NaCl.

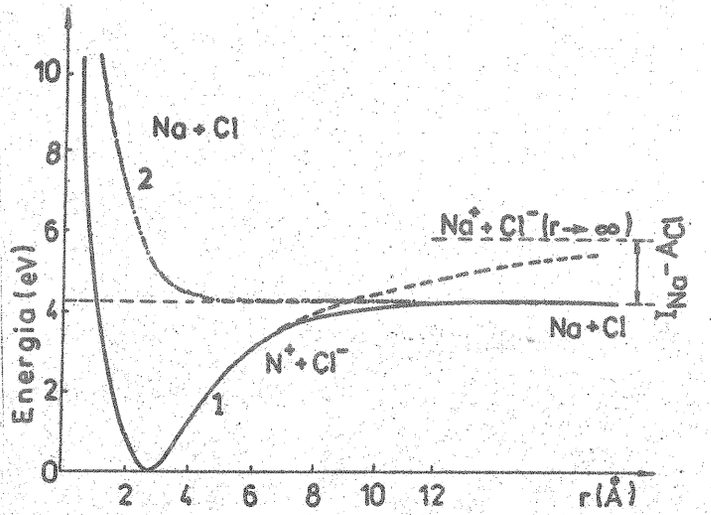


Fig.I.12. Curbele energiei potenţiale pentru molecula NaCl(1-curba ionică;2-curba atomică)

Asimptotele orizontale ale curbelor ionice şi atomice sînt separate prin diferenţa între energia de ionizare a unui atom I şi afinitatea electronică a celuilaltatom A. In cazul moleculei NaCl această diferenţă este mult mai mică decît în primul caz şi ca urmare, în starea fundamentală ($r=r_e$), nivelul atomic este superior celui ionic. Starea normală este deci ionică. Calculul moleculelor de halogenuri alcaline (deci şi NaCl) arată că energia corespunzătoare schemei covalente nu depăşeşte cîteva procente din energia totală,ceea ce înseamnă că

energia de legătură corespunde practic schemei ionice, concluzie care este în deplină concordanţă cu teoria moleculelor ionice a lui Born şi Heisenberg(*). Pentru NaCl această diferenţă este mică şi se produce o intersecţie a curbelor, calculate în prima aproximaţie, date în figura I.12. In realitate, în cazul moleculei NaCl şi în alte cazuri asemănătoare, "regula de neintersecţie" se opune unei intersecţii a curbelor şi ca urmare ele se evită: curba 2 se continuă prin porţiunea trasată punctat iar curba 1, prin cea trasată continuu.

In cazul moleculelor biatomice precum şi poliatomice asimetrice, raportul între ψ_{at} şi ψ_{ionic} (I.58) şi distribuţia corespunzătoare a densităţii norului electronic al moleculei, se manifestă în polaritatea legăturilor chimice, Această polaritate este deosebit de mare la moleculele ionice. In cazul moleculei H_2 şi în general al moleculelor simetrice, formate din atomi identici (N_2, O_2, F_2, etc), legătura chimică este determinată, în special, de forţele de schimb; legăturile chimice în astfel de molecule sînt nepolare.

Un număr mare de molecule se caracterizează printr-o legătură intermediară. In acest caz contribuţia funcţiilor ψ_{at} şi ψ_{ionic} în funcţia totală ψ este comparabilă şi gradul de polaritate al meoleculei variază paralel cu relaţia dintre aceste mărimi. Cu cît diferă mai mult proprietăţile electrice, asimetria învelişului electronic se accentuează şi devine tot mai mare contribuţia, la legătură, a interacţiunii coulombiene a atomilor (ionilor)

[*] V.N.Kondratiev- Structura atomilor şi moleculelor, Ed.did. şi ped. Bucureşti, 1967, p.268

M.Karapetyants, S.Drakin - The structure of matter, Ed.Mir, Moscow, 1974, p.221.

Gradul de asimetrie al învelişului electronic al moleculei şi direcţia de deplasare a norului ei electronic, sînt determinate de raportul electronegativităţilor atomilor ce intră în compoziţia moleculei. După Mulliken, drept măsură a electronegativităţii atomului se ia suma energiei de ionizare şi a afinităţii electronice (I+A). Dăm mai jos valorile electronegativităţilor pentru cîteva elemente în kcal/mol şi kj/mol.

Tabel I.4.

Elementul		F	Cl	Br	I	H	Li
(I-A)	Kcal/mol	586	452	418	382	328	135
	Kj/mol	2449,48	1889,36	1747,24	1596,76	1371,04	564,3

Rezultă că diferenţa electronegativităţilor halogenilor (X) şi al elementelor alcaline (Me) este deosebit de mare. De aceea, în moleculele de halogenuri alcaline (MeX) norul electronic al perechii de electroni de valenţă este atît de mult deplasat spre atomul X încît, practic, este localizat la acest atom; putem deci admite structura ionică a moleculei ($Me^+ X^-$). Această concluzie este confirmată experimental prin concordanţa dintre valorile măsurate ale energiei legăturii halogenurilor alcaline şi valorile acestor legături, calculate în ipoteza că moleculele de MeX se compun din ioni a căror interacţiune electrostatică determină legătura chimică a moleculei.

Legătura chimică îm moleculele reale prezintă un anumit grad de electrovalenţă sau de polaritate; măsura naturală a acestei mărimi este momentul de dipol electric propriu legăturii.

II. CONFIGURAŢIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR

II.1. Valenţa elementelor în cadrul metodei perechilor de electroni (metoda Heitler-London)

Proprietatea atomilor de a se combina între ei formînd molecula este descrisă cu ajutorul noţiunii de valenţă. Fiecărui atom îi corespunde o anumită valenţă şi la combinarea atomilor valenţele lor trebuie să se satureze reciproc. De exemplu în molecula de metan (CH_4) cele patru legături de valenţă ale atomului de carbon tetravalent sînt saturate de cele patru valenţe a patru atomi monovalenţi de hidrogen.

Natura fizică a legăturii covalente a fost stabilită cu ajutorul mecanicii cuantice. Din calculul moleculei de hidrogen şi a alter molecule dintre cele mai simple, se poate trage concluzia generală că la baza interacţiunii chimice a atomilor stă interacţiunea electrică dintre electronii şi nucleele ce intră în componenţa lor şi că unei legături chimice simple îi corespunde o pereche de electroni cu spini antiparaleli. Fiecare din cei doi atomi care se leagă între ei contribuie cu cîte un electron la legătură.

In această ipoteză numărul valenţelor libere a unui atom este determinat de numărul electronilor cu spini necompensaţi. Deci s-ar părea că valenţa unui atom şi numărul legăturilor pe care le poate realiza într-o moleculă, se pot determina cunoscînd configuraţia electronică a atomilor în starea fundamentală.

Conform datelor spectroscopice, în starea fundamentală, atomii de Li, Na, B, Al, F, Cl etc. prezintă un singur electron cu spin necompensat, deci trebuie să fie monovalenţi;

atomii C, Si, O, etc. au doi electroni cu spin necompensat deci trebuie să fie bivalenţi; N, P etc. - trivalenţi iar valenţa atomilor Be, Mg, Ne, Ar... ar trebui să fie egală cu zero (starea fundamentală ^1S). Pentru atomii Li, Na, O, F, Ne, Ar, valorile teoretice ale valenţei coincid cu cele găsite experimental. In alte cazuri însă, valenţele teoretice sînt mai mici decît cele experimentale. Astfel starea fundamentală a atomilor de Be şi Mg este ^1S (spini compensaţi) deci valenţa ar trebui să fie zero, în timp ce aceste elemente sînt bivalente.

Această neconcordanţă dintre teorie şi experienţă se explică prin faptul că, la formarea combinaţiilor chimice, spinii celor doi electroni exteriori ai Be şi Mg devin paraleli, ceea ce trebuie să fie legat de excitarea unuia din ei. Aceste excitări sînt posibile deoarece formarea legăturii chimice este însoţită de o degajare de energie şi deci energia necesară pentru excitarea atomului este transmisă în însuşi procesul reacţiei chimice. Rezultă că în unele cazuri starea de valenţă a atomilor izolaţi nu este identică cu starea de valenţă a atomilor legaţi în moleculă. Prezentăm mai jos cîteva exemple precizînd şi excitarea care are loc în procesul formării moleculei.

Atomul de Be are, în starea fundamentală, configuraţia electronică ($1s^2$, $2s^2$); legat în moleculă, el se comportă ca bivalent ceea ce se explică prin procesul de excitare ($2s \rightarrow 2p$) care conduce la configuraţia electronică ($1s^2$, $2s$, $2p$).

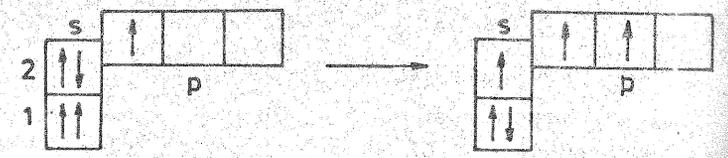
Configuraţiile electronice pot fi exprimate prin grafice de forma indicată mai jos. Conform regulilor lui Hund, graficele conţin unul, respectiv, doi electroni cu spini necompensaţi.

$$Be(1s^2,\ 2s^2) \xrightarrow[\text{excit.sp}]{259,16\ kj/mol} Be^{*}(1s^2,\ 2s,\ 2p)$$

In această stare atomul de Be are doi electroni cu spinii paraleli (necompensaţi) deci va avea valenţa doi. Excitarea atomului se face pe seama energiei eliberate la formarea legăturilor chimice care este mai mare decît energia necesară excitării; se poate arăta că energia unei singure legături este de ordinul a 418 kj/mol.

Configuraţia electronică a atomului de bor neexcitat este ($1s^2$, $2s^2$, 2p). Prezenţa unui singur electron (2p) necompensat în starea normală indică valenţa unu. Insă atomul B se comportă ca trivalent ceea ce se poate explica tot printr-o excitare de tip (2s→2p), indicată mai jos, după care rezultă trei electroni cu spini necompensaţi.

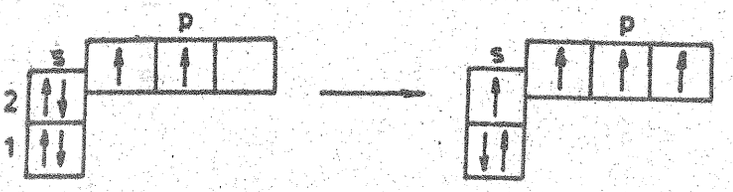
$$B\ (1s^2,\ 2s^2,\ 2p) \xrightarrow[\text{excit.sp}^2]{532,11\ Kj/mol} B(1s^2,\ 2s,\ 2p^2)$$



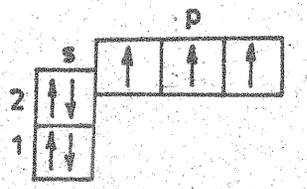
Configuraţia electronică a stării fundamentale a atomului de carbon este ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$); pot exista deci doi electroni cu spini necompensaţi. Dar carbonului îi este caracteristică valenţa patru, deci şi în acest caz se admite o excitare

de tip 2s → 2p în urma căreia rezultă această valenţă.

$$C(1s^2,2s^2,2p^2) \xrightarrow[\text{excit.sp}^2]{401,28\ Kj/mol} C^{*}(1s^2,2s,2p^3)$$

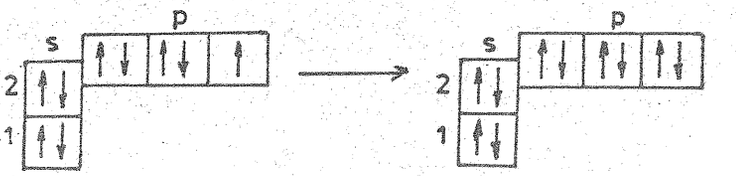


Configuraţia electronică a azotului în starea fundamentală este ($1s^2$ $2s^2$ $2p^3$)



In acest caz tranziţia unielectronică 2s→ 2p nu poate duce la mărirea valenţei . Printr-o astfel de excitare s-ar obţine configuraţia ($1s^2$, 2s, $2p^4$). Dar conform principiului lui Pauli, cel puţin spinul unuia dintre cei patru electroni 2p trebuie să aibă o orientare diferită de cea a spinilor celorlalţi electroni şi deci spinii unei perechi de electroni se compensează reciproc, rezultînd tot valenţa trei.

Menţionăm, în sfîrşit, configuraţia electronică a atomilor de fluor şi neon, în starea fundamentală, primul fiind monovalent iar al doilea zerovalent.



Ipoteza excitării electronilor de valenţă ai atomilor la formarea moleculelor conduce la ipoteza că stările fundamentale ale moleculelor respective ar trebui să apară din stările excitate ale atomilor. Acest lucru este confirmat de mai multe date experimentale. De exemplu starea fundamentală a moleculei BeO este o stare de singlet (S=0). Dacă starea fundamentală a moleculei ar fi rezultat din starea fundamentală a celor doi atomi, Be(^{1}S) şi O(^{3}P), ea ar fi trebuit să fie o stare de triplet. Dacă însă admitem că atomul de Be se află,de exemplu, în starea ^{3}P,apar stările moleculei BeO cu valorile spinului 2,1 sau 0, adică stările de cvintet, triplet şi singlet; starea singlet este tocmai starea fundamentală a moleculei BeO.

Participarea stărilor excitate la legătura chimică arată că metoda de a stabili valenţa unui atom pe baza numărului de electroni cu spini necompensaţi,în starea fundamentală, este limitată . Ea este aplicabilă numai în cazurile cînd degajarea de energie, la formarea legăturilor chimice, nu compensează consumul de energie legat de excitarea electronului. Dacă această excitare poate avea loc, valenţa atomului va fi mai mare decît numărul de electroni cu spini necompensaţi, în starea fundamentală.

II.1.a. H i b r i d i z a r e

S-a văzut mai sus că în multe cazuri starea de valenţă a atomului izolat nu corespunde cu starea de valenţă a atomului legat în moleculă. Această diferenţă constă în faptul că ambelor stări menţionate le corespund configuraţii electronice diferite. Atomul de carbon, de exemplu, are în starea fundamentală configuraţia electronică ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$),dar poate să treacă într-o stare

excitată ($1s^2\ 2s\ 2p^3$). In acest caz el are patru electroni necuplaţi: un electron s şi trei p. Conform acestei scheme, în molecula de metan (CH_4) o legătură se realizează prin doi electroni s iar celelalte trei, prin cîte un electron s şi unul p. Dar energia legăturii s - s diferă de energia legăturii s - p. Determinările experimentale privind energia legăturilor din metan arată că toate cele patru legături C - H au aceiaşi energie (sînt echivalente). In teoria cuantică a legăturii chimice, acest fapt primeşte următoarea interpretare. In starea de valenţă a atomului ce corespunde stării electronice excitate sp, electronii de valenţă nu se află în starea s sau p ci într-o stare numită stare hibridă. Hibridizarea constă în faptul că în momentul formării legăturilor, atomul de carbon excitat îşi "reorganizează" cei patru orbitali de valenţă, unul s şi trei p, astfel încît se obţin patru orbitali "hibrizi" care au energie egală, fiecare din ei reprezentînd un amestec al stărilor electronice s şi p. Numărul orbitalilor hibrizi este întotdeauna egal cu cel iniţial.

In figura II.1.a sînt prezentaţi un orbital s şi trei orbitali p care dau, prin procesul de hibridizare, patru orbitali hibrizi (fig.II.1.b). Axele celor patru orbitali hibrizi sînt dirijate în spaţiu către vîrfurile unui tetraedru, atomul de carbon fiind plasat în centrul tetraedrului.

Orbitalii hibrizi, fiind mai extinşi în direcţia formării legăturii, se suprapun mai mult peste orbitalii atomului cu care se unesc şi de aceea legăturile sînt mai stabile. La formarea acestor legături se degajă o cantitate mare de energie ceea ce explică însăşi formarea lor. Starea hibridă se descrie cu a-

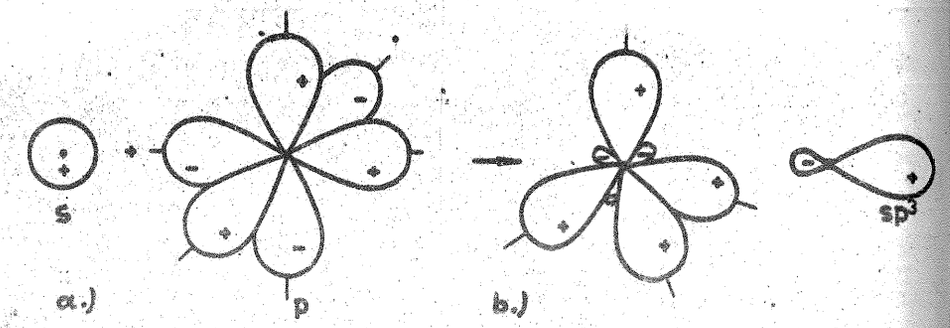


Fig.II.1. Formarea a patru orbitali hibrizi sp^3 din trei orbitali p şi un orbital s.

Autorul unei funcţii de undă care reprezintă o combinaţie liniară a funcţiilor corespunzătoare stărilor s şi p.

$$\psi_h = a\psi_{ns} + b\psi_{np_x} + c\psi_{np_y} + d\psi_{np_z} \qquad \text{II.1}$$

Valorile coeficienţilor a, b, c şi d se determină din condiţiile de normare. Ei pot fi pozitivi sau negativi.

Funcţiile ψ_{ns}, ψ_{np_x}, ψ_{np_y}, ψ_{np_z} pot fi scrise sub forma:

$$\psi_{ns} = f_{n,0}(r)$$

$$\psi_{np_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{n,1,1} + \psi_{n,1,-1}) = \sqrt{3} f_{n,1}(r)\sin\theta\cos\varphi \qquad \text{II.2}$$

$$\psi_{np_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{n,1,1} - \psi_{n,1,-1}) = \sqrt{3} f_{n,1}(r)\sin\theta\sin\varphi$$

$$\psi_{np_z} = \psi_{n,1,0} = \sqrt{3} f_{n,1}(r)\cos\theta$$

Ultimele trei funcţii de undă dau o concentraţie maximă posibilă a densităţii electronice după direcţiile x,y şi z. Presupunînd funcţiile radiale identice şi scriind doar părţile

unghiulare ale funcţiilor de undă, obţinem:

$$\psi_{ns} = 1$$

$$\psi_{np_x} = \sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$$

$$\psi_{np_y} = \sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi \qquad \text{II.3}$$

$$\psi_{np_z} = \sqrt{3}\cos\theta$$

Părţile unghiulare ale funcţiilor de undă sînt normalizate la 4π. Direcţia în spaţiu, după care cei patru orbitali au o valoare maximă, este arbitrară. Alegem această direcţie ca fiind paralelă cu diagonala unui cub (1,1,1), cu atomul de carbon în centru. Axele de coordonate x,y,z le considerăm paralele cu muchiile cubului (fig.II.2). În aceste condiţii, coeficienţii b, c, d sînt egali deci funcţia de undă II.1 o putem scrie sub forma:

$$\psi_{h,1} = a\psi_{ns} + b(\psi_{np_x} + \psi_{np_y} + \psi_{np_z}) \qquad \text{II.4}$$

cu condiţia de normare:

$$a^2 + 3b^2 = 1 \qquad \text{II.5}$$

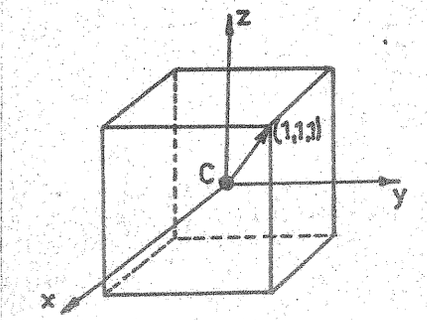


Fig.II.2 Sistem de coordonate pentru orbitalii tetraedrali ai carbonului.

Faţă de diagonala (1,1,1), $\sin\varphi = \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\sin\theta = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$. Din grupul de relaţii II.3 rezultă:

$$\psi_{np_x} = \psi_{np_y} = \psi_{np_z} = 1 \qquad \text{II.6}$$

Tăria de formare a legăturii corespunzătoare orbitalului $\psi_{h,1}$ este (a+3b) sau, folosind condiţia de normare II.5,

aceasta se poate scrie sub forma $(a+\sqrt{3}.\sqrt{1-a^2})$. Condiţia ca tăria legăturii să fie maximă este dată de relaţia:

$$\frac{d}{da}(a+\sqrt{3}.\sqrt{1-a^2})=0 \qquad \text{II.7}$$

De aici rezultă $a=\frac{1}{2}$ iar din condiţia II.5 rezultă $b=\frac{1}{2}$. Prin urmare orbitalul de valenţă (hibrid) $\psi_{h,1}$ este:

$$\psi_{h,1}=\frac{1}{2}(\psi_{ns}+\psi_{np_x}+\psi_{np_y}+\psi_{np_z}) \qquad \text{II.8a}$$

Acest orbital de valenţă care are tăria de formare a legăturii 2,00, are de fapt tăria maximă care poate fi obţinută din orice combinaţie liniară a orbitalilor ns şi np.

Folosind acelaşi raţionament, putem scrie încă trei orbitali considerînd direcţii paralele cu diagonalele:

(1,-1,-1), (-1,1,-1) şi (-1,-1,1)

$$\psi_{h,2}=\frac{1}{2}(\psi_{ns}+\psi_{np_x}-\psi_{np_y}-\psi_{np_z}) \qquad \text{II.8b}$$

$$\psi_{h,3}=\frac{1}{2}(\psi_{ns}-\psi_{np_x}+\psi_{np_y}-\psi_{np_z}) \qquad \text{II.8c}$$

$$\psi_{h,4}=\frac{1}{2}(\psi_{ns}-\psi_{np_x}-\psi_{np_y}+\psi_{np_z}) \qquad \text{II.8d}$$

Se observă că aceste funcţii sînt normalizate şi reciproc ortogonale, fiecare avînd tăria de formare a legăturii, 2,00 (valoarea maximă posibilă pentru combinaţiile posibile între orbitalii ns şi np), cu densitatea maximă a norului electronic în lungul diagonalei cubului considerat. Cei patru orbitali sînt echivalenţi, cu excepţia orientării în spaţiu. Fiecare orbital are valoarea lui maximă după direcţia care leagă atomul de carbon cu unul din colţurile unui tetraedru regulat care conţine

în centru, atomul de carbon.

Acest set de orbitali, determinat de condiţia ca tăria lor de formare a legăturii să fie maximă, dă o descriere a valenţei carbonului în bună concordanţă cu faptele experimentale.

Dacă se consideră combinaţii liniare dintre funcţia ψ_{ns} şi două funcţii ψ_{np} (hibridizare sp^2), ceea ce corespunde, de exemplu, cazului etilenei, combinaţiile liniare sînt de forma:

$$\psi_{h,1}=\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{ns}+\sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{np_x}$$

$$\psi_{h,2}=\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{ns}-\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{np_x}+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{np_y} \qquad \text{II.9}$$

$$\psi_{h,3}=\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{ns}-\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{np_x}-\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{np_y}$$

Aceşti trei orbitali de legătură sînt echivalenţi, au valorile maxime în planul x o y şi sînt separaţi prin unghiuri de 120°. Orbitalul de valenţă al carbonului care a rămas, este $\psi_4=\psi_{np_z}$. Cu primii trei orbitali de valenţă, atomul de carbon poate forma două legături C-H şi o legătură C-C. Cu orbitalul al patrulea se poate forma încă o legătură C-C cu orbitalul corespunzător al celui de al doilea atom de carbon. Legătura formată de orbitalii de tipul $\psi_{h,1}$ se numeşte legătură σ iar cea formată de orbitalii de tipul ψ_4 se numeşte legătură π.

Deoarece în direcţii opuse, considerate în raport cu originea axelor de coordonate, orbitalul p are semne diferite, sînt posibile două situaţii; cînd orbitalul $\leq$ se adună la orbitalul p, partea pozitivă a orbitalului p se amplifică şi cea ne-

gativă se micşorează, cum este ilustrat în figură, iar cînd orbitalul p se scade din orbitalul s, partea negativă se amplifică şi partea positivă descreşte.

II.1.b. Legături σ şi π. Legături multiple

În paragrafele precedente s-a arătat că legăturile chimice se realizează prin suprapunerea norilor electronici ai atomilor care se unesc; legătura este cu atît mai puternică cu cît gradul de suprapunere al norilor electronici este mai mare. In cazul moleculei de hidrogen, de exemplu, legătura chimică se realizează prin doi electroni în starea 1 s (fig.II.3a) Partea haşurată indică suprapunerea norilor electronici care determină energia de legătură. In cazul stărilor s ale electronilor de valenţă, mărimea suprapunerii depinde numai de distanţa dintre nucleee.

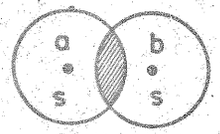


Fig.II.3a.Suprapunerea norilor electronici corespunzători stărilor s.

Să considerăm un alt exemplu. Fluorul are un singur electron (p) cu spinul necompensat, deci este monovalent. El se combină cu atomul de hidrogen (FH) şi legătura chimică H-F se realizează prin suprapunerea orbitalului său p cu orbitalul s al hidrogenului. Legătura se va realiza în direcţia de extindere a norului p, de exemplu în direcţia o_x, dacă este vorba de orbitalul p_x(fig.II.3b).

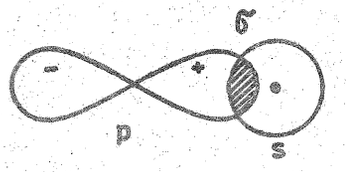


Fig.II. 3b. Suprapunerea norilor electronici în cazul stărilor s şi p.

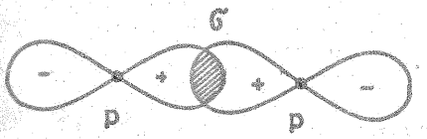


Fig.II.4. Suprapunerea norilor electronici pentru două stări p.

In cazul moleculei biatomice de fluor (F_2) legătura chimică se realizează prin doi electroni în starea p, după direcţia după care suprapunerea norilor de electroni este maximă (fig.II.4)

In toate cazurile analizate (legături ss, sp şi pp) norul electronic rezultat se concentrează în jurul liniei de legătură a celor doi atomi, prezentînd o distribuţie simetrică în jurul acestei axe. Aceste legături poartă denumirea de legături σ. Dovada experimentală a simetriei norului electronic în legătura σ este posibilitatea rotaţiei, practic libere, a unei părţi din moleculă faţă de cealaltă parte, unită cu ea prin legături σ, rotaţie ce se manifestă în proprietăţile termodinamice şi în alte proprietăţi ale moleculei. Un exemplu îl constituie molecula de etan $H_3C - CH_3$. Legăturile chimice în toate combinaţiile saturate sînt întotdeauna legături σ.

In multe cazuri însă se realizează un alt mod de suprapunere a funcţiilor de undă ale electronilor p, corespunzînd aşa numitei legături π. Acest tip de legătură apare în cazul legăturilor multiple, adică atunci cînd între doi atomi

sînt saturate mai multe valenţe, de exemplu molecula O_2 (2 valenţe -legătură dublă), molecula N_2 (3 valenţe -legătură triplă), etc.

Legătura dublă. Să analizăm molecula de oxigen. Configuraţia electronică a atomului de oxigen în starea fundamentală este ($1s^2$, $2s^2$, $2p^4$), doi electroni în starea p avînd spinii necompensaţi. Deci legătura chimică în molecula O_2 se realizează prin două perechi de electroni în starea p. In acest caz o pereche de electroni, unul din fiecare atom, p_{x_1} şi p_{x_2}, formează o legătură σ. Pentru cealaltă pereche de electroni de legătură, suprapunerea maximă posibilă se va produce cînd direcţiile după care este extinsă distribuţia norului de probabilităţi (norului electronic) sînt paralele (fig.II.5).

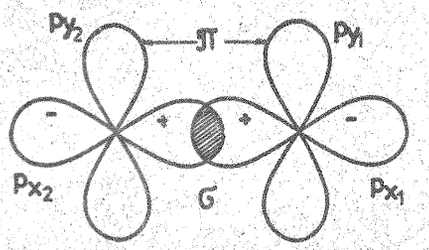


Fig.II.5. Suprapunerea norilor electronici p care formează o legătură σ şi una π.

Aparent, în figură, norii de probabilităţi nu se suprapun. Dar, cum s-a menţionat în paragrafele precedente, densitatea de probabilitate scade exponenţial şi este diferită de zero la orice distanţă finită. Suprapunerea norilor electronici ai acestor doi electroni (p_{y_1} şi p_{y_2}) realizează o legătură π. Astfel legătura dublă într-o moleculă reprezintă un ansamblu format dintr-o legătură σ şi o legătură π.

In cazul legăturii π gradul de suprapunere este mai mic decît în cazul legăturii σ şi de aceea legătura π este

întotdeauna mai slabă decît legătura σ între aceiaşi atomi. Rezultă că energia legăturii duble este întotdeauna mai mică decît dublul legăturii σ. Spre deosebire de norul electronic σ, norul electronic π are un plan de simetrie care trece prin linia de valenţă (prin legătura σ) şi care este planul x o y (planul figurii). Axa de legătură ox reprezintă o linie nodală pe care o evită electronii π; norul electronic se concentrează în două regiuni distincte, deasupra şi dedesubtul planului x o z, funcţia orbitală avînd semne diferite în cele două regiuni (fig.II 6)

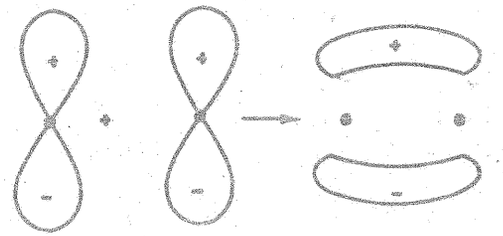


Fig.II.6.Formarea unui orbital π de legătură din doi orbitali atomici p.

Putem spune că orbitalii atomici $2p_{y_1}$ şi $2p_{y_2}$ se contopesc într-un orbital molecular de legătură,

$$\psi_+ = 2\,p_{y_1} + 2\,p_{y_2} = 2\,p_y\pi \qquad \text{II.10}$$

Există şi un orbital de antilegătură

$$\psi_- = 2\,p_{y_1} - 2\,p_{y_2} = 2\,p_y\pi^* \qquad \text{II.11}$$

cu energie mai mare, care corespunde la respingerea celor doi atomi (fig.II.7).

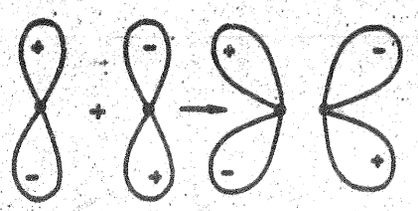


Fig.II.7. Formarea unui orbital π de antilegătură din doi orbitali atomici p.

Legătura triplă. In cazul moleculei de azot se realizează o legătură triplă prin intermediul a trei perechi de electroni ($N \equiv N$). O pereche de electroni p realizează o legătură σ (de exemplu p_{x_1} și p_{x_2}) iar două perechi de electroni p (p_{y_1}, p_{y_2} și p_{z_1}, p_{z_2}) realizează două legături $\pi\pi$ (fig.II.8).

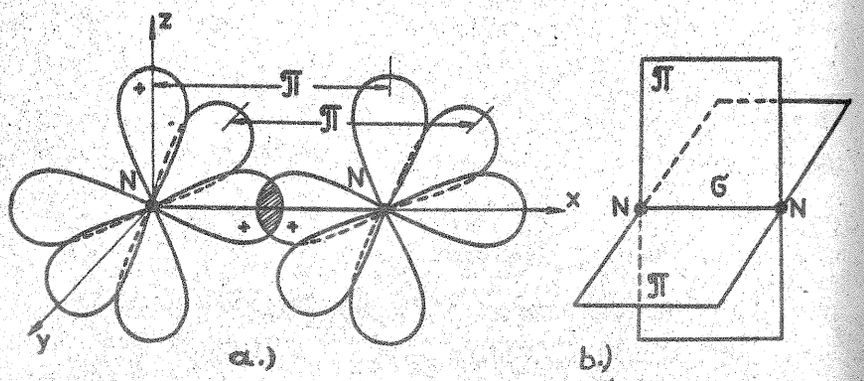


Fig.II.8.Configurația norului electronic în molecula de azot(a) și planele de simetrie(b)

Norul electronic al legăturii $\pi\pi$ are două plane de simetrie care trec prin linia ce unește nucleele.

Legături dublu conjugate (legături duble alternînd cu legături simple). Substanțele cu astfel de legături prezintă o serie de proprietăți deosebite de cele cu legături duble, izolate sau îndepărtate unele de altele. Aceste deosebiri sînt foarte pronunțate la substanțele aromatice, prototipul lor

fiind benzenul (C_6H_6). Asupra acestei probleme vom reveni în paragrafele următoare

II. 2. Valența în cadrul metodei orbitalilor moleculari

Modul de interpretare a valenței în cadrul metodei perechilor de electroni nu dă o rezolvare completă problemei legăturii chimice. Se cunosc cazuri cînd legătura chimică nu este realizată prin perechi de electroni cu spini antiparaleli. Este cazul legăturii ionului de hidrogen molecular H_2^+ care se realizează cu un singur electron și căreia îi corespunde energia de 2,65 eV, a legăturii O=O în molecula de oxigen, care se realizează de către o pereche de electroni cu spini antiparaleli și o pereche de electroni cu spini paraleli, ceea ce se manifestă în paramagnetismul moleculei O_2, etc.

Neajunsurile metodei perechilor de electroni rezultă și din alte fapte cum ar fi lipsa combinațiilor elementelor din grupa a doua ce conțin doi atomi de H, stabilitatea considerabilă a combinațiilor nesaturate, stabilitatea chimică a moleculelor cu număr impar de electroni ca NO_2 și ClO_2, stabilitatea radicalilor liberi etc. Toate acestea pot fi interpretate dacă se admite că la formarea legăturilor chimice un rol foarte important îl joacă raporturile energetice, care nu sînt luate, întotdeauna, în considerație, în metoda perechilor de electroni.

In esență, factorul hotărîtor ce determină stabilitatea unei combinații chimice sau posibilitatea existenței ei, este variația energiei, legată de formarea acestei combinații.

Admiţînd acest punct de vedere, concepţia cea mai generală este cea dezvoltată de Mulliken, Hund, Herzberg şi Lennard-Jones conform căreia, electronii din moleculă se împart în electroni de legătură a căror energie descreşte la formarea moleculei şi electroni de antilegătură a căror energie creşte în urma acestui proces. Mulliken a introdus încă o grupă intermediară, electroni de nelegătură, a căror energie, practic, nu variază la formarea moleculei. Din acest grup fac parte, în primul rînd, electronii păturilor interioare, legaţi cel mai puternic.

Conform principiului lui Pauli, electronii de legătură şi antilegătură, figurează de obicei în moleculă sub formă de perechi cu spini antiparaleli. Dar spre deosebire de teoria valenţei de spin, în acest caz valenţa nu corespunde neapărat perechii de electroni cu spini antiparaleli, iar electronul cu spin necompensat nu este totdeauna un electron de valenţă. Din acest punct de vedere stabilitatea chimică a moleculei NO, nesaturată conform teoriei valenţei de spin, sau activitatea chimică a moleculelor saturate P ≡ P sau a moleculelor BH_3, capătă o explicaţie simplă. Activitatea moleculelor BH_3 se manifestă prin aceea că moleculele chimic saturate sînt moleculele de B_2H_6 şi nu cele de BH_3. Activitatea acestor molecule este atribuită prezenţei, în învelişul moleculelor de BH_3, a unor electroni capabili să formeze o legătură între două molecule de BH_3. Avînd în vedere că moleculele de BH_3 conţin 8 electroni, se poate atribui hidrurii de bor saturate structura $H_3B = BH_3$, analoagă structurii moleculei de oxigen O = O. Menţionăm însă că molecula de B_2H_6 este diamagnetică în timp ce molecula de oxigen este paramagnetică. Cele spuse despre molecula BH_3 sînt

valabile şi pentru radicalii CH_2 şi NH. In mod analog trebuie să fie interpretaţi şi radicalii CN, NO, CO, CCl_3 etc; activitatea chimică nu se atribuie învelişului electronic al atomilor de carbon sau azot, ci radicalilor în întregime.

Existenţa electronilor de legătură şi a celor de antilegătură în molecule, rezultă din compararea energiilor de disociere a moleculelor neutre şi a celor ionizate (Tabel II.1)

Tabel II.1

Molecula	Energia de disociere (eV)	Molecula	Energia de disociere(eV)
H_2	4,48	N_2	9,76
H_2^+	2,65	N_2^+	8,73
He_2^+	3,oo	O_2	5,o8
He_2	0	O_2^+	6,48

Energia de disociere a ionului molecular de hidrogen, este mai mică decît cea a moleculei de hidrogen; rezultă că ambii electroni în starea stabilă a moleculei de H_2 care realizează legătura H - H sînt electroni de legătură. Molecula O_2 are o energie de disociere mai mică decît ionul O_2^+ iar molecula de azot N_2 are energia de disociere mai mare decît ionul respectiv. Rezultă că molecula de oxigen pierde, prin ionizare, un electron de antilegătură în timp ce molecula de azot pierde un electron de legătură.

II.3. Valenţă dirijată. Configuraţia spaţială a moleculelor

S-a amintit că legătura chimică se realizează prin suprapunerea norului de probabilitate al electronilor care

contribuie la legătură. Formarea legăturii este cu atît mai probabilă cu cît suprapunerea norilor electronici este mai mare. Pentru starea s, suprafaţa de densitate constantă este o sferă cu centrul în nucleu, deci suprapunerea norilor electronici este aceiaşi în toate direcţiile şi depinde doar de distanţa dintre nuclee. In cazul electronilor p, gradul de suprapunere al norilor electronici depinde de distanţa între nuclee şi de direcţie. Legătura atomilor se va realiza pe direcţia pe care este asigurată suprapunerea maximă a norilor de probabilitate ai electronilor care realizează legătura. Pentru o asemenea configuraţie se atinge minimul energiei. Particularităţile simetriei norului electronic p explică orientarea legăturilor de valenţă (valenţă dirijată) şi deci structura geometrică spaţială a moleculelor.

Numeroase cercetări experimentale ale structurii geometrice a moleculelor au stabilit că alături de moleculele liniare există molecule triunghiulare, piramidale, tetraedrice, catenare, inelare etc. Despre o structură spaţială a moleculelor, condiţionată de orientarea legăturilor de valenţă, poate fi vorba numai în cazul moleculelor cu un număr de atomi mai mare decît doi.

Parametrii de bază ai moleculelor sînt lungimea legăturilor între atomi (distanţe internucleare), unghiurile formate în moleculă de către liniile care leagă centrele atomilor implicaţi într-o legătură chimică (unghiuri de valenţă) şi energia legăturii care determină tăria ei. La acestea se mai adaugă, pentru o caracterizare completă a moleculelor, distribuţia norului electronic şi nivelele de energie electronice.

In cele ce urmează vom analiza configuraţia geometrică a unor molecule de complexitătă diferite, începînd cu moleculele triatomice. Acestea pot fi liniare sau neliniare, cele neliniare putînd fi plane sau spaţiale. In primul grup sînt incluse moleculele de tip MeX_2 (M_e - atomul unui element-metal din grupa a II iar X este F, Cl, Br, I), şi MeXR (R este un radical), la care starea de valenţă a atomului central corespunde hibridizării sp. Ele au o structură liniar simetrică Exemple: $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CdI_2 etc. In acest grup intră şi alte molecule ca CO_2, CS_2 etc. In figura II.9 prezentăm distribuţia norului de probabilităţi corespunzătoare hibridizării sp în cazul moleculelor de tip MeX_2. Unghiul de valenţă este 180° iar cele două legături metal-halogen au lungimi egale. Hibridizarea sp are loc şi în molecula de CO_2 (fig. II.1o). Doi orbitali hibrizi sp ai atomului de carbon formează două legături σ cu atomii de oxigen, iar orbitalii carbo-

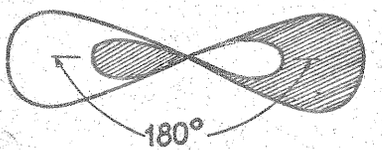


Fig.II.9.Distribuţia norului electronic în urma hibridizării sp.

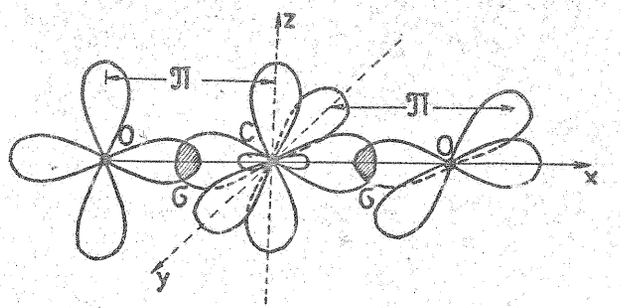


Fig.II.1o.Distribuţia norului electronic în molecula CO_2.

nului care rămîn, nehibrizi, şi doi orbitali p ai atomilor de oxigen, formează legături π , perpendiculare între ele. Aceasta lămureşte structura liniară a moleculei de CO_2.

Există şi molecule triatomice liniare pentru care cele două distanţe interatomice nu sînt egale. Dăm mai jos configuraţia de echilibru pentru cîteva molecule triatomice. Această configuraţie este perfect determinată prin cunoaşterea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini. In fig.II.11 aceste distanţe sînt exprimate în A^0.

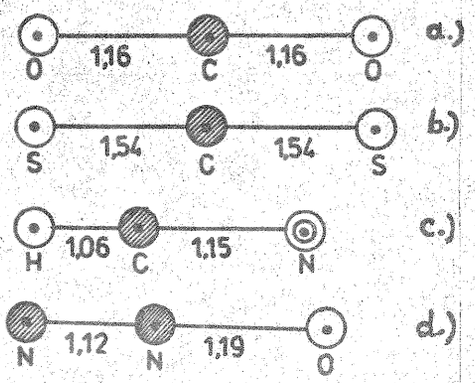


Fig.II.11.Molecule triatomice liniare: a-bioxid de carbon; b-sulfură de carbon; c-acid cianhidric; d-protoxid de azot.

Un număr mare de molecule triatomice sînt neliniare, cele trei nuclee fiind situate în acelaş plan (molecule plane neliniare). Unghiul de valenţă depinde de natura atomilor care se leagă şi de caracterul legăturii, deci el diferă de la moleculă la moleculă cum rezultă din tabelul II.2 şi figura II.12. Din exemplele date se observă că în cazul şirului de

Tabelul II.2

Molecula	H_2Se	H_2Te	F_2O	Cl_2O	Cl_2S
Unghiul de valenţă	91°	89°30'	104°	111°	100°

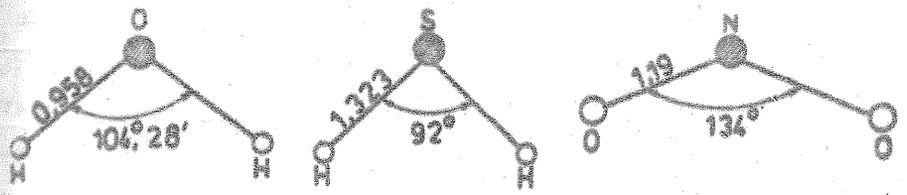


Fig.II.12. Molecule triatomice plane(vezi tab.II.2)

molecule de tip AB_2, unghiul de valenţă este cu atît mai mic cu cît atomul A are dimensiuni mai mari ($_8O$, $_{16}S$, $_{34}Se$, $_{52}Te$).

Faptul că unghiul dintre legături identice în moleculele de acest tip este mai mare ca 90° (cum ar părea la prima vedere, deoarece orbitalii p ai unui atom sînt perpendiculari între ei), se explică prin respingerea între dipolii magnetici cu spinii paraleli ce aparţin la diferiţi atomi din moleculă, precum şi prin alte tipuri de interacţiuni pe care le vom menţiona mai jos. Ne vom referi la molecula de apă.

Să considerăm că legătura chimică în molecula de apă se formează prin suprapunerea a doi orbitali p puri ai atomului de oxigen, cu cei doi orbitali s ai atomilor de hidrogen.

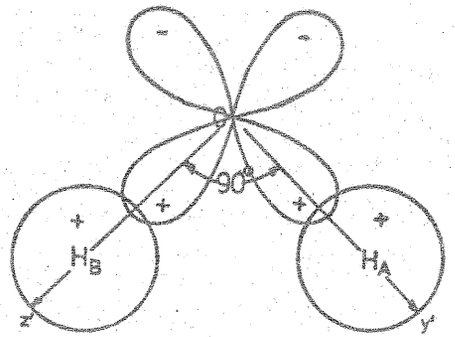


Fig.II.13. Distribuţia norului electronic în molecula de apă (orbitali p puri)

In aceste condiţii distribuţia norului de probabilităţi pentru moleculă de apă este de forma indicată în figura II.13.

Problema însă se poate pune şi în alt mod. Să presupunem că la formarea legăturilor nu participă orbitalii p puri ai oxigenului ci are loc o hibridizare, astfel încît din cei

doi orbitali 2p de legătură şi orbitalii 2s, se formează patru orbitali hibrizi localizaţi, orientaţi către vîrfurile unui tetraedru. Pe cei doi orbitali care participă la formarea legăturilor cu atomii de hidrogen se găseşte cîte un electron iar pe ceilalţi doi se găseşte cîte o pereche de electroni neparticipanţi la legătură (fig.II.14). Unghiul dintre legături, în modelul tetraedric, trebuie să fie de 109,5°, valoare mult mai apropiată de cea experimentală. Diferenţa mică, existentă, apare datorită faptului că orbitalii pe care se află perechile de electroni neparticipanţi la legătură, nu mai sînt echivalenţi cu ceilalţi doi. Perechile neparticipante la legătură se resping mai puternic decît cele de legătură. În seria SH_2, SeH_2, TeH_2, aşa cum s-a arătat, unghiurile de valenţă se apropie treptat de 90°. De aici se poate trage concluzia că odată cu creşterea dimensiunii atomului central, forţele de respingere dintre orbitalii pe care se află electronii de legătură devin mult mai mici decît forţele de respingere care se manifestă între perechile neparticipante la legătură şi cele de legătură. Aceasta micşorează, într-o măsură însemnată, unghiul de valenţă dintre cele două legături. În afară de aceasta, cu creşterea sarcinii nucleare, diferenţa dintre energiile orbitalilor s şi p creşte ceea ce împiedică hibridizarea lor. Astfel putem considera că principala cauză a creşterii unghiului de valenţă este hibridizarea.

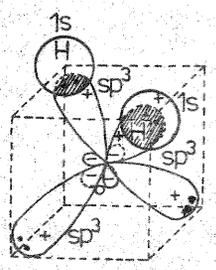


Fig.II.14.Distribuţia norului electronic în molecula de apă (orbitali hibrizi).

Moleculele tetraatomice pot fi liniare, plane şi cu o configuraţie geometrică spaţială (neplană). Molecula de acetilenă este un exemplu de moleculă tetraatomică liniară (fig.II.15).

Fig.II.15.Molecula de acetilenă.

În acest caz doi electroni din atomul de carbon formează orbitali hibrizi prin procesul de hibridizare sp. Aceştia sînt aşezaţi la 180° unul faţă de altul formînd legături σ între atomii de C şi între atomii C şi H. Ceilalţi doi orbitali p, nehibrizi, ai atomului de carbon, sînt dispuşi în două planuri reciproc perpendiculare. Ei formează legături π ale căror nori electronici sînt distribuiţi în jurul celor două plane (fig.II.16).

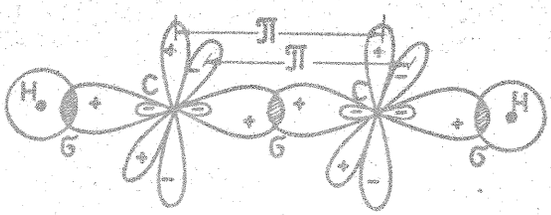


Fig.II.16.Distribuţia norului electronic în molecula de acetilenă.

Un grup mare de molecule tetraatomice sînt de tip AB_3; ele pot fi planare sau piramidale (fig.II.17). Moleculele combinaţiilor analoage ale elementelor din grupa a III-a (BCl_3, BBr_3, $AlCl_3$ etc) au formă simetrică datorită faptului că în starea trivalentă a atomului central, în urma hibridizării unei

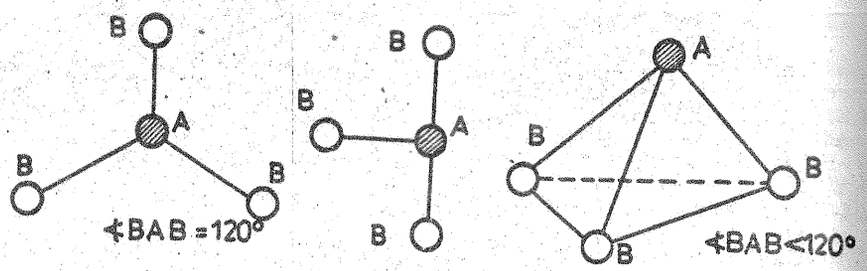


Fig.II.17.Configuraţii planare sau piramidale pentru molecule tetraatomice de tip AB_3.

stări electronice s şi a două stări p (hibridizarea - sp^2), apar trei stări identice, cărora le corespund trei nori electronici, cu axele dispuse într-un singur plan, sub unghiurile de 120° (fig.II.18).

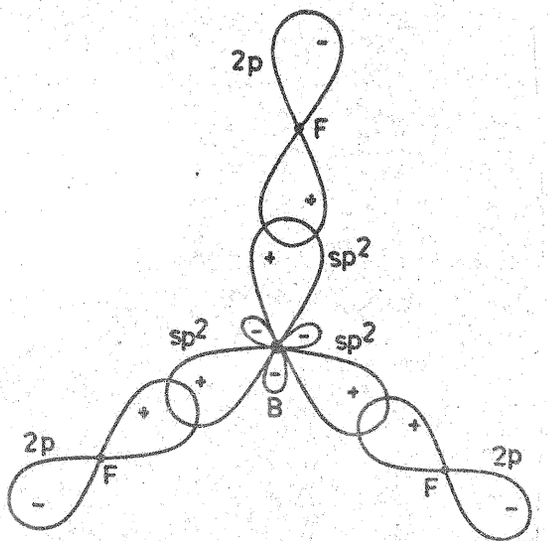


Fig.II.18.Formarea legăturilor în molecula BF_3(triflorură de bor).

O configuraţie planară au şi unii ioni ca NO_3^-, CO_3^{-2}

Unele molecule tetraatomice sînt planare dar au o formă asimetrică. Un exemplu îl constituie molecula de formaldehidă (fig.II.19). Molecula ClF_3 este un exemplu de moleculă în formă de T.

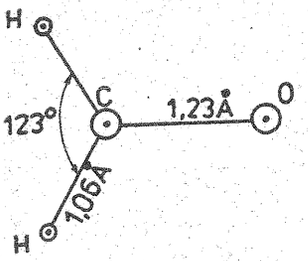


Fig.II.19.Molecula de formaldehidă

Aranjamentul tridimensional al atomilor în moleculă se întîlneşte frecvent. Moleculele NH_3, PCl_3 şi alţi compuşi ai elementelor din grupa a V-a, au o configuraţie piramidală, unghiurile de valenţă variind de la o moleculă la alta, cum rezultă din tabelul II.3.

Tabelul II.3.

Molecula	NH_3	PH_3	SbH_3	PCl_3	$SbCl_3$	PF_3	PI_3
Unghiul de valenţă	107°20'	93°20'	91°20	101°	96°	104°	98°

Configuraţia electronică a atomului de azot , de exemplu, este ($1s^2$, $2s^2$, $2p^3$). Cei trei electroni p cu spinii necompensaţi, reprezintă electronii de valenţă. Orbitalii p sînt perpendiculari unul faţă de altul. Aceşti trei orbitali se leagă cu trei atomi de hidrogen, obţinîndu-se trei legături N-H de tip σ care, în baza metodei perechilor de electroni, ar trebui să fie situate la 90° una faţă de alta (fig.II.20a).Totuşi molecula NH_3 are o formă piramidală, cu atomul de azot în vîrf, iar unghiul între legături rezultă, experimental, de 107,3°. Cauzele acestei deosebiri între valoarea experimentală a unghiului şi valoarea de 90°, sînt aceleaşi ca şi în cazul moleculei de apă.

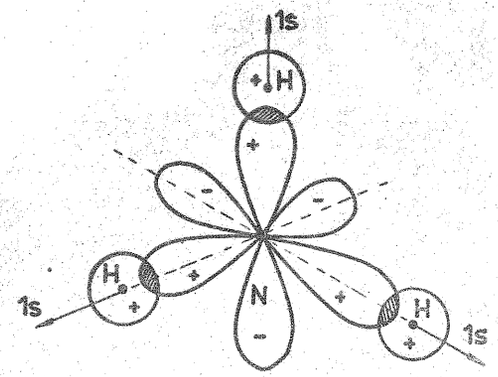


Fig.II 2oa.Distribuţia norului electronic în molecula de amoniac(orbitali p puri).

Şi în acest caz trebuie să se admită existenţa unor orbitali hibrizi sp^3 (fig.2ob) neechivalenţi. Pe trei orbitali se află cîte un electron cu spin necompensat. Aceştia participă la formarea legăturilor cu trei atomi de hidrogen. Al patrulea orbital este ocupat de o pereche de electroni neparticipanţi la legătură. Existenţa electronilor neechivalenţi şi interaţiunile dintre ei au ca efect descreşterea unghiului de valenţă de la valoarea tetraedrică de $1o9,5^o$ pînă la $1o7,3^o$.

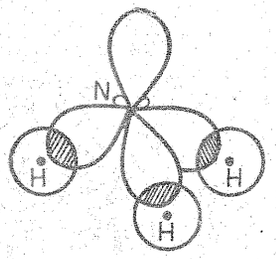


Fig.II 2ob.Distribuţia norului electronic în molecula de amoniac (orbitali hibrizi)

Micşorarea unghiurilor de valenţă faţă de valoarea $1o7,3^o$ la omologii amoniacului (PH_3, SbH_3), este determinată de aceleaşi cauze ca şi în cazul omologilor apei.

II.3.a. Legătura carbon-carbon. Electroni nelocalizaţi

O mare varietate de forme şi dimensiuni prezintă moleculele organice. Forma acestor molecule depinde foarte mult de felul legăturilor prin care sînt legaţi atomii de carbon, care constituie baza compuşilor organici; legături simple (C-C), legături duble (C=C), legături triple (C ≡ C) şi legături de tip intermediar. Atomul de carbon cu configuraţia electronică fundamentală ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) poate fi bivalent sau, printr-un proces de hibridizare, tetravalent. In starea bivalentă atomul de carbon se poate uni cu unul sau doi atomi monovalenţi. Astfel se formează, de exemplu, radicalii CH şi CH_2. In majoritatea cazurilor însă carbonul se comportă ca tetravalent. El prezintă patru legături egale, dispuse tetraedric şi care formează unghiuri de $1o9,5^o$. Determinările experimentale au arătat că la molecule simetrice ca CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ unghiul dintre valenţele carbonului coincide cu valoarea teoretică. In figura II.21 prezentăm molecula de metan care conţine patru legături σ egale, formate din cei patru orbitali hibrizi echivalenţi ai atomului de carbon şi orbitalii s ai atomului de hidrogen

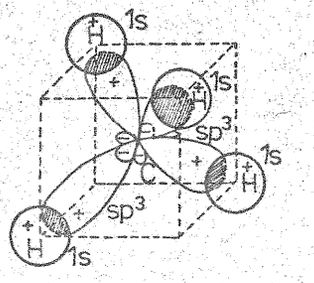


Fig.II.21.Distribuţia norului electronic în molecula de metan.

In cazul formării moleculei de metan are loc procesul de <u>hibridizare sp^3</u>. Orientarea tetraedrică a valenţelor carbonului se realizează la o serie de molecule de tip

$C_n H_{2n+2}$, începînd cu CH_4 (metan) și C_2H_6 (etan).

O altă stare de valență a atomului de carbon, se realizează în cazul legăturilor duble. Aceasta este formată prin hibridizarea unei funcții s și a două funcții p , adică printr-o hibridizare de tip sp^2. De exemplu, în compusul C_2H_4 (etilenă) una din legăturile ce unesc atomii de carbon și cele patru legături C-H sînt legături σ, conținute în același plan (x o y). Al patrulea electron de valență al carbonului nu participă la hibridizarea sp^2. Acești electroni formează legătura π dintre atomii de carbon, norii electronici corespunzători fiind orientați după axa z (fig.II.22).

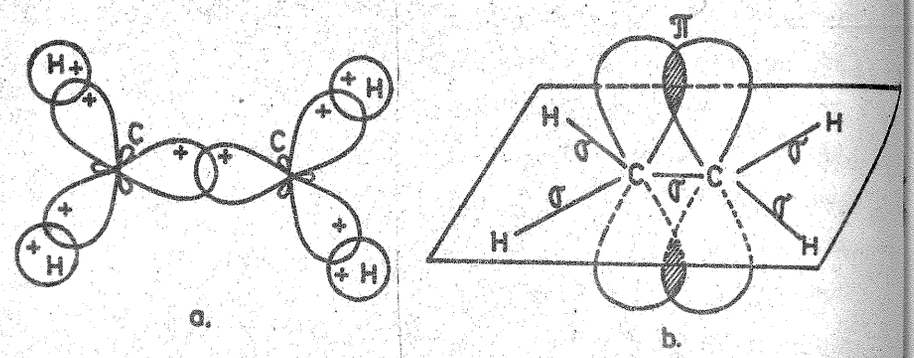


Fig.II.22. Distribuția norului electronic (a) și schema legăturilor de valență(b) în molecula de etilenă.

La atomul de carbon este posibil și un al treilea tip de hibridizare care se realizează în combinațiile cu legătură triplă, ca de exemplu molecula C_2H_2 (acetilenă) sau în cele cu două legături duble, ca de exemplu în CO_2. In aceste cazuri are loc o hibridizare sp. Cei doi orbitali hibrizi dau două legături σ dirijate sub un unghi de 180° iar ceilalți doi orbitali p (nehibrizi) dau două legături π (Fig.II.16).

Cele trei stări de valență ale carbonului tetravalent, corespunzătoare celor trei tipuri de hibridizări ale orbitalilor s și p , constituie oarecum stări limită, între care există și stări intermediare.

O formă particulară de legătură chimică se întîlnește la molecula de benzen (C_6H_6). In această moleculă fiecare atom de carbon se leagă cu alți doi atomi de carbon și cu un atom de hidrogen. Ca și în molecula de etilenă, în molecula de benzen are loc o hibridizare sp^2. Cei trei orbitali hibrizi formează trei legături σ , două cu atomii de carbon și una cu atomul de hidrogen, care sînt localizate în același plan și fac între ele unghiuri de 120° (fig.II.23). Aceasta explică configurația planară a moleculei C_6H_6 care are formă de hexagon regulat.

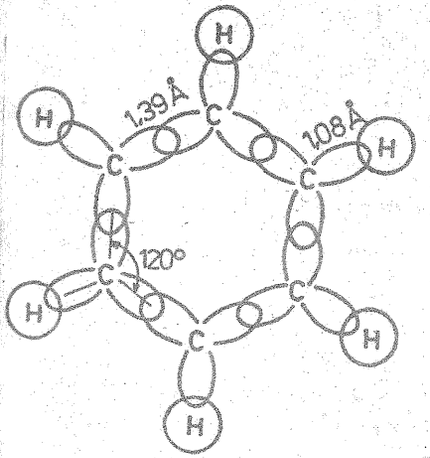
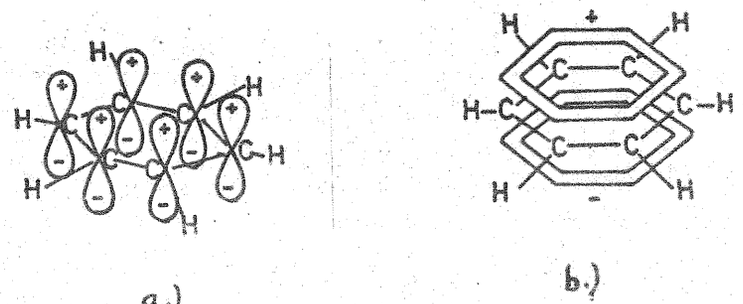


Fig.II.23. Legăturile σ în molecula de benzen.

Pentru fiecare atom de carbon rămîne cîte un orbital (p_z) orientat după o axă perpendiculară față de planul moleculei (fig.II.24 a).



a.)

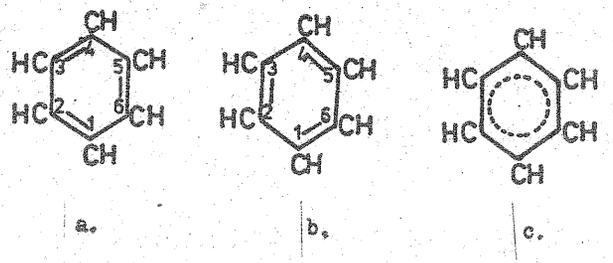
b.)

Fig.24. Orbitali π în molecula de benzen.

* In total, pentru cei şase atomi de carbon, există şase electroni nepereche; pentru aceştia, distribuţia densităţii norului de probabilităţi se caracterizează prin existenţa unui plan nodal, care coincide cu planul moleculei. Cei şase orbitali atomici p_z formează un sistem unic cu o distribuţie inelară a densităţii electronice. Cu alte cuvinte ei formează un orbital molecular π nelocalizat care cuprinde întregul inel benzenic. Planul inelului benzenic fiind un plan nodal, densitatea electronică maximă se obţine deasupra şi dedesubtul planului (fig.II.24 b). Electronii se pot deplasa relativ uşor de-a lungul inelului realizînd legături chimice "mobile". O dovadă a mobilităţii electronilor o constituie diamagnetismul pronunţat al benzenului.

Repartizînd legăturile σ astfel încît, în inelul benzenic, legăturile simple şi cele duble să alterneze, se obţine o schemă cu toate valenţele saturate. Se pot forma două asemenea scheme de valenţă, deosebite prin permutarea legăturilor

simple şi duble între ele (fig.II.25 a,b).



a. b. c.

Fig.II.25. Scheme de valenţă pentru molecula de benzen.

Dar determinările experimentale arată că cele şase legături sînt echivalente deci nici una din aceste două scheme nu corespunde. Structura adevărată a moleculei de benzen este intermediară între cele două variante şi se explică în felul următor. Cei şase electroni π aparţin inelului în ansamblu; sînt deci electroni nelocalizaţi. Fiecărei legături echivalente C-C îi revine cîte un electron π. Avînd în vedere şi perechea de electroni care formează o legătură σ simplă între atomii vecini de carbon, se poate aprecia că în molecula de benzen legăturile C-C sînt trielectronice, deci sînt legături intermediare între legătura simplă şi legătura dublă. Datele experimentale arată că lungimea legăturii C-C, de 1,39 Å în benzen, se află între 1,54 Å care corespunde legăturii simple şi 1,34 Å care corespunde legăturii duble. In figura II.25 c sînt indicate, punctat, legăturile π nelocalizate.

Delocalizarea electronilor π se manifestă, în general, printr-o stabilizare a sistemului deci, în cazul de faţă, printr-o scădere a energiei moleculei de benzen. Diferenţa între energia calculată pentru molecula cu legături duble şi simple presupuse localizate şi energia (determinată experimental) mole-

culei cu electroni π delocalizaţi, este numită <u>energie de delocalizare</u> sau <u>energie de conjugare</u>. In molecula de benzen energia de delocalizare are valoare mare (150 kj/mol) datorită distribuţiei norului electronic corespunzător orbitalilor π nelocalizaţi.

Formarea perechilor de electroni nelocalizaţi se întîlneşte şi la alte molecule , de exemplu butadiena (CH_2= CH - CH = CH_2), combinaţii nesaturate care conţin <u>legături duble conjugate</u> (legăturile duble alternează cu legăturile simple) etc. In asemenea sisteme, ca şi în molecula de benzen, norii electronici ai electronilor p nehibridizaţi, a tuturor atomilor de carbon, se suprapun şi electronii se pot mişca liber în lungul lanţului atomilor de carbon.

II.3.b. <u>Energia medie de legătură şi regula de aditivitate</u>

Pentru moleculele biatomice, energia legăturii este egală, în mărime, cu energia de disociere. In cazul moleculelor poliatomice, mai simple, de tip AB_n (H_2O, NH_3, CH_4, Cl_2O, NCl_3, CCl_4 etc.), deci care conţin legături identice, energia medie a unei singure legături este egală cu a n^a parte din energia totală de formare a moleculei din atomi. Astfel energia absorbită în procesul

$$CH_4 \longrightarrow C + 4\,H$$

este egală cu 1659,46 kj/mol. Cele patru legături din molecula de metan fiind echivalente, rezultă că energia medie a unei legături

$$E_{C-H} = \frac{1659,46}{4} \approx 414,74 \text{ kj/mol}$$

Dacă atomii B sînt înlăturaţi din moleculă pe rînd, atunci

problema se pune în alt mod. Inlăturarea primului atom de tip B produce o schimbare în configuraţia nucleară şi electronică a sistemului şi ca urmare, o schimbare în energia de interacţiune a atomilor care formează molecula. De aceea energia necesară pentru înlăturarea consecutivă a atomilor din molecula AB_n este diferită pentru fiecare atom B.

Dacă ruperea unei legături impune o anumită slăbire a altei legături, energia necesară pentru înlăturarea consecutivă a atomilor B va descreşte. Un exemplu îl constituie molecula de apă (H_2O). Inlăturarea primului atom de hidrogen necesită 493,24 kj/mol iar înlăturarea celui de al doilea atom de hidrogen necesită doar 426,36 kj/mol. Această energie este caracteristică radicalului OH.

Dacă ruperea unei legături implică întărirea alteia, lucrurile se vor petrece invers. Astfel înlăturarea atomilor de clor din $AlCl_3$ cere respectiv 384,35 şi 497,42 kj/mol.

Există şi cazuri mai complicate. De exemplu înlăturarea consecutivă a celor patru atomi de hidrogen din molecula de metan implică o pierdere de energie egală, respectiv, cu 426,3, 367,8, 518,3 şi 334 kj/mol. Media aritmetică a acestor mărimi este foarte apropiată de energia medie a legăturii.

$$E_{C-H} = \frac{426,3+367,8+518,3+334}{4} = 411,6 \text{ kj/mol}$$

In cazul moleculelor complexe, cu legături diferite, energia medie a unei legături dintre doi atomi se determină pornind de la ipoteza că energia de legătură a unei anumite perechi de atomi este aproximativ aceeaşi, indiferent de compusul în care se găseşte perechea respectivă. Această ipoteză este sprijinită de o serie de date experimentale. Astfel pentru mulţi compuşi, în special cei cu legături chimice simple,

energia de formare a moleculei se determină, cu o bună aproximație, folosind formula de aditivitate; se consideră că energia de formare a moleculei este egală cu suma energiei de legătură a perechilor de atomi pe care-i conține. De exemplu, energia de formare a moleculei de pentan, din carbon și hidrogen, este determinată de relația

$$E_{C_5H_{12}} = 4\,E_{C-C} + 12\,E_{C-H} \qquad \text{II.12}$$

Cunoscînd deci energia legăturilor C-C și C-H, se poate calcula energia de legătură a moleculei de pentan.

Examinarea datelor experimentale, referitoare la energiile legăturilor chimice, arată că energia legăturii unei perechi date de atomi rămîne practic constantă în cazul compușilor cu legături simple și în moleculele cu o structură identică, în particular în seriile omologe. In aceste condiții, energia de formare a moleculei din atomi, poate fi reprezentată satisfăcător prin formula de aditivitate

$$E = \sum_i E_i \qquad \text{II.13}$$

în care E_i este energia legăturii i din moleculă.

In cazul compușilor care conțin atît legături simple cît și legături multiple, se face o aproximație mult prea mare dacă considerăm că energia unei anumite legături este constantă, deci dacă folosim formula de aditivitate menționată mai sus.

Pentru compușii pentru care există cîteva scheme de valență posibile (în special pentru sistemele conjugate și aromatice), trebuie să folosim relația:

$$E = \sum E_i + \Delta E \qquad \text{II.14}$$

în care ΔE reprezintă termenul care ține seama de acele variații ale energiei de legătură ce nu respectă postulatul aditivității și care sînt condiționate de influența reciprocă a atomilor în molecule. Mărimea ΔE se numește <u>energie de conjugare</u> sau <u>energie de rezonanță</u>. Ea poate fi calculată, cu o oarecare precizie, cu ajutorul mecanicii cuantice.

Intr-o serie de cazuri, energiile de legătură nu rămîn constante nici chiar în aproximația cea mai grosieră. Astfel, din energia de reacție $N_2 + O = N_2O$ se obține, pentru energia legăturii N = O, valoarea 166,78 kj/mol în loc de ≈ 627 kj/mol, valoarea normală. Un alt exemplu îl constituie legătura Hg - X (X = Cl, Br, I) în moleculele de HgX_2 și în radicalii HgX; mărimea E_{Hg-X}, care se calculează din energia de formare a moleculelor de HgX_2, este de 2-3 ori mai mare decît energiile de disociere ale radicalilor Hg-X. Această variație a energiei de legătură, în aceste cazuri și în altele analoage, se explică prin excitarea valenței, adică prin variațiile energiei care sînt legate de modificarea stării de valență a atomilor.

Din calculele energiei legăturilor chimice în moleculele biatomice și poliatomice, rezultă că între energia legăturii și distanța de echilibru dintre atomi, are loc o dependență <u>reciprocă</u>, exprimată prin micșorarea distanței de echilibru la stabilizarea moleculei.

In cazul cînd într-o moleculă a unei hidrocarburi există două sau mai multe legături duble, energia legăturilor carbon-carbon depinde de așezarea lor relativă. De exemplu energia legăturii duble C=C în alenă ($H_2C = C = CH_2$) este mult mai mică decît energia aceleași legături în olefine, unde lipsește cumu-

lul legăturilor duble. In combinaţiile cu legături duble conjugate (legături duble separate prin legătură simplă C-C), energia legăturilor C-C este mai ridicată. Menţionăm că fenomenul conjugării nu este o particularitate specifică legăturilor C-C, ci se observă şi la alte legături.

In tabelul II.4 se prezintă energia unor legături precum şi lungimea acestora.

Tabelul II.4

Legătura	Compusul	Lungimea legăturii (Å)	E kcal/mol	E kj/mol
C - H	Hidrocarburi saturate	1,095	98,7	412,56
C - F	CH_3F	1,381	116,3	486,13
C - Cl	CCl_4, $CHCl_3$	1,767	75,8	316,84
C - Br	Hidrocarburi saturate bromosubstituite	1,94	63,3	264,59
C - I	Hidrocarburi saturate iodosubstituite	2,14	47,2	197,29
C - C	Hidrocarburi saturate	1,54	79,3	331,47
C⋯C	Benzen	1,4o	116,4	486,55
C = C	Etilenă şi derivaţii ei	1,34	14o,5	587,29
C≡C	Hidrocarburi acetilene	1,2o	196,7	822,2o
C = O	CO_2.....	1,133	194,2	811,75
C≡O	CO.....	1,151	257,2	1o75,o9
O - H	H_2O.....	o,958	1o9,4	457,3
O - H	alcooli.....	o,96	1o4,7	437,6
O - O	H_2O_2.....	1,48	33,3	139,2
S - O	SO_2.....	1,432	125,9	526,2
N -H	NH_3, amine.....	1,oo8	92,o	384,5

Se observă că energia legăturii în seria C-X(X=F,Cl,Br,I) se micşorează treptat în timp ce distanţa internucleară halogen-carbon creşte. Se observă deasemenea că creşterea energiei, cînd se trece de la legătură simplă la dublă sau triplă,între aceiaşi atomi (legătura între doi atomi de carbon sau legătura între carbon şi oxigen) nu este proporţională cu creşterea multiplicităţii legăturii.

De tipul legăturii depind şi unghiurile de valenţă. Dacă de exemplu, atomul de carbon formează patru legături simple, acestea sînt orientate după axele unui tetraedru($1o9^o3o'$) avînd atomul de carbon în centru. Pentru celelalte tipuri de legături, unghiurile diferă de valoarea unghiurilor tetraedrice.

Determinarea experimentală a distanţelor internucleare nu întîmpină dificultăţi deosebite în cazul moleculelor biatomice şi nici în cazul moleculelor poliatomice, mai simple, a căror formă este cunoscută pe baza diferitelor proprietăţi ale moleculei. Dintre metodele folosite, cele mai importante sînt: metoda spectroscopică de microunde, metoda röntgenografică şi metoda electronografică. In cazul moleculelor biatomice,pro - blema distanţelor intramoleculare se rezolvă prin toate aceste metode. In acest caz cea mai mare precizie o are metoda spectroscopică bazată pe analiza structurii de rotaţie a benzilor electronice.

Dimensiunile moleculelor se mai pot determina pe baza fenomenelor de transport ca: difuzie, conductibilitate termică, frecare internă.

B. STARI DE MISCARE IN MOLECULA

III. NIVELE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

III.1. Clasificarea stărilor electronice ale moleculelor

In cazul moleculelor biatomice, cîmpul electric al nucleelor presintă o simetrie axială în jurul axei internucleare. Ca urmare, componenta momentului cinetic total în direcţia acestei axe, este constantă. Termenii electronici ai moleculei se pot clasifica după valorile acestei componente. Examinăm mai jos cazul moleculelor biatomice ale căror nuclee sînt considerate rigid, fixate în spaţiu.

In cazul moleculelor se poate vorbi de două tipuri limită de cuplaj:

a) Cuplaj $(\vec{\omega},\vec{\omega})$. Dacă momentele cinetice $\vec{l}_i$ şi $\vec{s}_i$ ale electronului i sînt puternic cuplate între ele, se defineşte, în direcţia axei, o rezultantă pe care o notăm prin $\vec{\omega}$. Dacă toţi electronii moleculei se comportă analog [cuplaj $(\vec{\omega},\vec{\omega})$ pur], componenta $\vec{\Omega}$ a momentului cinetic total, în direcţia axei, este :

$$\vec{\Omega} = \sum_i \vec{\omega}_i \qquad \text{III.1}$$

Stările electronice ale moleculelor se caracterizează prin numărul cuantic Ω definit de relaţia : $|\vec{\Omega}| = \Omega\,\hbar$.

b) Cuplajul $(\vec{\Lambda},\vec{S})$. Mult mai frecvent se realizează un alt tip de cuplaj. Momentele electronice orbitale $\vec{l}_i$ se cuplează între ele dînd o rezultantă $\vec{L}$, a cărei componentă, în direcţia axei, este

$$\vec{\Lambda} = |\vec{M}_L| = \sum_i \vec{\lambda}_i \qquad \text{III.2a}$$

$\vec{\lambda}_i$ fiind componenta lui $\vec{l}_i$ în direcţia acestei axe. Cuplajul spinilor trebuie să fie, în acest caz, analizat separat. In timp ce $\vec{L}$ efectuează o mişcare de precesie în jurul axei, $\vec{\Lambda} = |\vec{M}_L|$ rămîne constant şi starea poate fi caracterizată prin numărul cuantic corespunzător

$$\Lambda = |M_L| \qquad \text{III.2}$$

M_L fiind numărul cuantic magnetic orbital rezultant.
Pentru $\Lambda \neq 0$ se obţin stări dublu degenerate, deoarece în cîmpul electric al nucleelor, cele două direcţii ale vectorilor $\vec{M}_L$ şi $-\vec{M}_L$ sînt echivalente.

Stările moleculare corespunzătoare valorilor $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \ldots$ se notează prin literele greceşti Σ, Π, Δ, Φ, ... prin analogie cu simbolurile utilizate în cazul atomilor (S, P, D... ; L = 0, 1, 2 ...).

Al doilea element al cuplajului $(\vec{\Lambda},\vec{S})$ este spinul rezultant $\vec{S}$, definit ca rezultanta vectorială a spinilor $\vec{s}_i$ ai electronilor individuali:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \qquad \text{III.3}$$

Considerînd modelul cu nuclee fixe, se constată că pentru $\Lambda = 0$ (stare Σ) şi în absenţa unui cîmp magnetic exterior, $\vec{S}$ are o direcţie determinată în spaţiu; momentul magne-

tie de spin nu este influenţat de către cîmpul electric molecular, ci doar de către un cîmp magnetic. In această stare se cuantifică momentul cinetic de spin şi nu proiecţia sa pe axa de simetrie. Pentru $\Lambda \neq 0$ cîmpul magnetic mediu creat, în direcţia axei moleculare, de mişcarea orbitală a electronilor, condiţionează o precesie a lui $\vec{S}$ în jurul axei. Componenta spinului după axă o notăm cu $\tilde{\Sigma}$ iar numărul cuantic corespunzător $\tilde{\Sigma}$ poate lua $2S + 1$ valori diferite

$$\tilde{\Sigma} = S, S-1, S-2 \ldots\ldots, -S \qquad \text{III.4}$$

aceasta fiind întreg sau semiîntreg după cum numărul de electroni, din moleculă, este par sau impar.

Prin definiţie $\tilde{\Sigma}$ este pozitiv dacă direcţia sa coincide cu aceea a lui Λ şi negativ dacă aceste direcţii sînt opuse.

Prin compunerea momentelor $\vec{\Lambda}$ şi $\vec{\tilde{\Sigma}}$ se obţine momentul total electronic $\vec{\Omega}$, orientat după axa moleculei. Starea corespunzătoare este caracterizată prin numărul cuantic

$$\Omega = |\Lambda + \tilde{\Sigma}| \qquad \text{III.5}$$

şi prin una din cele $2S + 1$ valori ale lui $\tilde{\Sigma}$ care determină $2S + 1$ substări posibile. O stare electronică a moleculei este deci reprezentată printr-un simbol cu doi indici. De exemplu $^2\Pi_{1/2}$ reprezintă starea $\Lambda = 1$, $2S + 1 = 2$ şi $\Omega = 1/2$.

In figura III.1 sînt prezentate cuplajele corespunzătoare celor trei componente ale stării-triplet $^3\Delta_{1,2,3}$

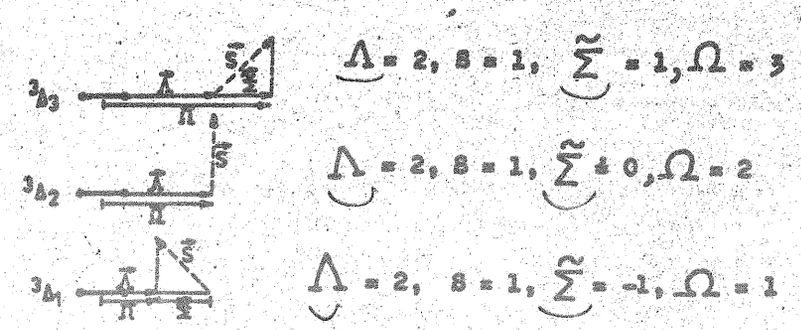

a)
$^3\Delta_3$
$\Lambda = 2, S = 1, \tilde{\Sigma} = 1, \Omega = 3$
b)
$^3\Delta_2$
$\Lambda = 2, S = 1, \tilde{\Sigma} = 0, \Omega = 2$
c)
$^3\Delta_1$
$\Lambda = 2, S = 1, \tilde{\Sigma} = -1, \Omega = 1$

Fig.III.1 Modelul vectorial corespunzător stărilor $^3\Delta_{1,2,3}$.

Componentele termenilor cu $\Lambda > 0$ sînt dublu degenerate cum rezultă din relaţia:

$$\Lambda = |M_L|$$

Această degenerare este înlăturată de interacţiunea între mişcarea electronică şi mişcarea de rotaţie a moleculei care determină o scindare în componentele ψ^+ şi ψ^-, scindare denumită dedublare de tip Λ.

In cazul modelului cu nuclee fixe, nivelul $\Lambda = 0$ este totdeauna simplu deoarece în absenţa rotaţiei moleculei, nu există cîmp magnetic în direcţia axei şi deci $\tilde{\Sigma}$ nu este definit. Pentru $\Lambda \neq 0$ numărul de substări corespund, totdeauna, multiplicităţii. Energia E_{el} a unei astfel de stări electronice se poate scrie sub forma

$$E_{el} = E_o + A\vec{\Lambda}.\vec{\tilde{\Sigma}} \qquad \text{III.6}$$

unde E_o reprezintă energia în cazul cînd spinul se neglijează iar A este factorul molecular al despicării de multipleţi. Energia se poate exprima sub această formă datorită faptu-

lui că în direcţia axei, cîmpul magnetic orbital este proporţional cu Λ iar componenta momentului de spin în această direcţie este proporţională cu $\tilde{\Sigma}$.

Cele $2S + 1$ componente corespunzătoare unui Λ dat (Λ = const.) sînt echidistante, distanţa între două nivele vecine fiind

$$\Delta E_{\Omega,\Omega+1} = A\Lambda$$

Cînd $A > 0$ multipletul este normal sau regulat iar cînd $A < 0$ multipletul este inversat. În fig.III.2 prezentăm un exemplu de multiplet normal.

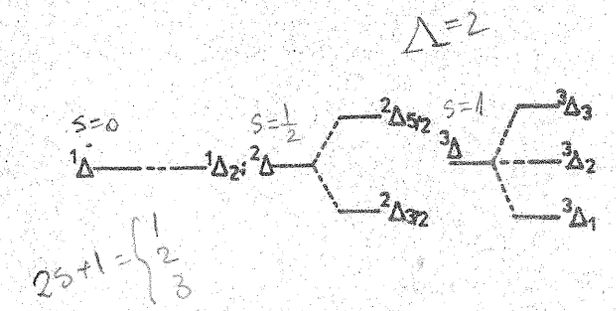


Fig.III.2.Structura fină a termenilor spectrali $^1\Delta$, $^2\Delta$, $^3\Delta$.

Adesea cele două cuplaje amintite mai sus aproximează doar cuplajele care se realizează în moleculă. Se poate admite de exemplu un cuplaj ($\vec{\Lambda}$, $\vec{S}$) pentru electronii interiori ai unei molecule şi cuplajul ($\vec{\omega}$, $\vec{\omega}$) pentru electronii de valenţă ai aceleiaşi molecule. În general cuplajul ($\vec{\Lambda}$, $\vec{S}$) este realizat cel mai frecvent la molecule uşoare, în timp ce cuplajul individual al spinilor şi al momentelor orbitale este frecvent în cazul moleculelor cu nuclee grele.

Pentru clasificarea stărilor electronice ale moleculelor liniare, un rol foarte important îl joacă existenţa planelor de simetrie σ_v (care trec prin axa de simetrie) şi unde este cazul, existenţa centrului de simetrie.[x]

Din punctul de vedere al clasificării generale a configuraţiilor de echilibru după simetria lor, moleculele liniare pot aparţine la două grupuri punctuale; la grupul $C_{\infty,v}$ şi la grupul $D_{\infty,h}$. În primul caz, mai general, molecula are o axă de simetrie C_∞ (cu ocazia rotaţiei C_φ în jurul acestei axe cu un unghi arbitrar φ , ea se transformă identic) şi un număr infinit de plane de simetrie σ_v care trec prin această axă. Aceste elemente de simetrie C_∞ şi σ_v există pentru oricare moleculă liniară. În cel de al doilea caz, molecula prezintă, suplimentar, un centru de simetrie i şi un plan de simetrie σ_h care trece prin centrul de simetrie şi este perpendicular pe axa moleculei. O simetrie $D_{\infty h}$ prezintă toate moleculele biatomice formate din molecule identice (H_2, O_2, N_2 ...) şi moleculele poliatomice care conţin grupuri de nuclee identice dispuse simetric (CO_2, C_2H_2, CH_2 ...).

a)În raport cu oglindirea într-un plan de simetrie σ_v care trece prin axa moleculei, stările electronice ale moleculei sînt pozitive (+) şi negative (-). Stări pozitive sînt cele pentru care funcţia de undă ψ_{el} nu-şi schimbă semnul la oglindirea în planul σ_v iar stări negative sînt cele pentru care ψ_{el} îşi schimbă semnul în acest proces.

Stările Σ ($\Lambda = 0$) fiind nedegenerate, sînt fie pozitive fie negative, deci Σ^+, Σ^- . Stările cu $\Lambda \neq 0$

[x] Eliaşevici M.A., Spectroscopia atomică şi moleculară, Edit. Acad.R.S.R. (1966).

(dublu degenerate) reprezintă, ca și stările monoelectronice, un ansamblu de stări pozitive și negative. Dacă în anumite condiții se ridică degenerarea, atunci apar două stări distincte, una + și alta -.

Ca și în cazul stărilor monoelectronice, funcțiile complex conjugate

$$\psi_\Lambda = \psi_o \cdot e^{i\Lambda\varphi}$$
$$\psi_{-\Lambda} = \psi_o \cdot e^{-i\Lambda\varphi} \qquad \text{III.7}$$

nu se bucură, fiecare în parte, de proprietatea de a fi pozitive sau negative în raport cu operația de oglindire în planul σ_v. De această proprietate se bucură combinațiile lor liniare, care sînt funcții reale:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_o\left(e^{i\Lambda\varphi} + e^{-i\Lambda\varphi}\right) = \sqrt{2}\,\psi_o \cos\Lambda\varphi$$
$$\psi_- = \frac{1}{i\sqrt{2}}\psi_o\left(e^{i\Lambda\varphi} - e^{-i\Lambda\varphi}\right) = \sqrt{2}\,\psi_o \sin\Lambda\varphi \qquad \text{III.8}$$

Aplicînd operația de oglindire σ_v, prima din ele nu-și schimbă semnul, (pozitivă) iar a doua și-l schimbă (negativă).

b)In cazul moleculelor liniare care au un centru de simetrie (aparțin grupului punctual $D_{\infty h}$) stările electronice se clasifică, în raport cu oglindirea în centrul de simetrie, în stări pare și stări impare. Pentru stările pare, funcția ψ_{el} nu-și schimbă semnul cu ocazia oglindirii în centrul de simetrie, iar pentru cele impare și-l schimbă. Pot exista deci stări electronice de tipul

$$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Delta_g, \Pi_u, \Delta_u, \Sigma_u^+, \Sigma_u^- \ldots\ldots \qquad \text{III.9}$$

Biblioteca de Chimie

c)Față de operația de permutare a nucleelor identice, stările electronice se clasifică în stări simetrice (S) și stări asimetrice (AS). La permutarea nucleelor, funcția electronică își păstrează semnul pentru stările simetrice și îl schimbă pentru cele asimetrice. Rezultă că stările (g, +) și (u, -) sînt simetrice iar cele (g, -) și (u, +) sînt asimetrice.

III.2.Configurații electronice moleculare. Modelul în pături.

(*) Bâzdâc

Noțiunea de orbital molecular este bazată pe ideea că electronii unei molecule trebuie să fie considerați ca aparținînd ansamblului atomilor care o compun.

Ca și la atomi, la studiul moleculelor se poate folosi un model în pături; se definesc pături moleculare σ, π, δ ... Numărul de electroni care completează o pătură se stabilește ținînd seama de principiul lui Pauli. Astfel pentru o pătură σ sînt posibile configurațiile ($n = 0$, $m_s = 1/2$) și ($n = 0$, $m_s = -1/2$). Deci o pătură σ poate conține cel mult doi electroni. Pentru păturile cu $\lambda \neq 0$ sînt posibile patru configurații distincte și anume: ($m_\ell = \lambda$, $m_s = \pm 1/2$) și ($m_\ell = -\lambda$, $m_s = \pm 1/2$). Rezultă că în moleculele biatomice formate din atomi identici, care au deci un centru de simetrie, sînt posibile pături electronice de tipul

$$\sigma_g^2,\ \sigma_u^2,\ \pi_g^4,\ \pi_u^4,\ \delta_g^4,\ \delta_u^4 \ldots\ldots \qquad \text{III.10}$$

Configurația electronică a stării normale a moleculei H_2 poate fi reprezentată prin simbolul $(\sigma_g\,1s)^2$ care arată că orbitalul molecular (σ_g 1s) este ocupat de cei doi electroni. Configurația ionului H_2^+ este, în această reprezenta-

re, $(\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2$. Pentru molecula H_2 se obţine configuraţia $(\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2$ cu două pături complete, pentru Li_2, configuraţia $(\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2\,(\sigma_g\,2s)^2$. Ultima configuraţie se poate scrie şi sub forma $KK\,(\sigma_g\,2s)^2$ unde K exprimă prima pătură a fiecărui atom de litiu.

Cînd celelalte condiţii sînt neschimbate, energia stărilor σ este mai mică decît a stărilor π; energia stărilor π este mai mică decît a stărilor δ etc. Se completează deci mai întîi păturile σ, apoi π, etc. Stările normale ale moleculei şi cele puţin excitate, sînt de obicei σ şi π. Energia electronilor de legătură este mai mică decît energia celor de antilegătură şi de aceea păturile σ_g^2 trebuie să se completeze înaintea păturilor σ_u^2 iar păturile π_u^4 înaintea păturilor π_g^4.

Pentru moleculele care conţin din ce în ce mai mulţi electroni, problema determinării configuraţiei stării normale devine tot mai dificilă. Dificultatea principală constă în faptul că ordinea în care se succed energiile diferiţilor orbitali depinde de distanţa internucleară şi nu poate fi cunoscută dinainte. Asupra acestui aspect vom reveni în paragrafele următoare.

III.3. Stări electronice posibile ale unei molecule cu o configuraţie electronică dată.

Cunoaşterea stărilor care pot fi realizate pentru fiecare configuraţie electronică, este deosebit de importantă deoarece permite stabilirea unui raport între datele experimentale şi configuraţiile electronice care caracterizează diversele stări ale unei molecule. Cunoaşterea acestor stări dă posibilitatea, de asemenea, să se studieze comportarea orbitalilor implicaţi. Dacă într-o moleculă avem i electroni atunci

$$\Lambda = \sum_i |m_{\ell_i}| = |\pm\lambda_1 \pm\lambda_2 \pm\lambda_3 \pm \ldots\ldots| \qquad \text{III.11}$$

Folosim suma algebrică şi nu vectorială deoarece toate proiecţiile sînt orientate după axa moleculei. Dacă considerăm, de exemplu, o configuraţia formată din 2 electroni,

$$\Lambda = |\pm\lambda_1 \pm\lambda_2| \qquad m_\ell = \lambda$$

sau, mai explicit,

$$\Lambda = |\lambda_1+\lambda_2|, |-\lambda_1-\lambda_2|, |+\lambda_1-\lambda_2|, |-\lambda_1+\lambda_2|$$

Se obţin deci două stări dublu generate. In cazul particular $\lambda_1 = 2$; $\lambda_2 = 1$, obţinem $\Lambda = 3$ şi 1 deci stări ϕ şi π, dublu degenerate.

Compunerea momentelor de spin $\vec{s_i}$ ale diferiţilor electroni se face pe cale obişnuită şi se obţine un spin rezultant, întreg sau semiîntreg.
Pentru 2 electroni de exemplu, numărul cuantic de spin este $S = 0$ şi 1 deci se obţin termeni cu structură de singlet şi triplet.

Pentru a determina tipul unei stări provenite dintr-o configuraţie oarecare, care conţine atît pături complete cît şi pături incomplete, este suficient să se ia în considerare doar cele incomplete. Pentru ansamblul de electroni care ocupă o pătură completă avem

$$\vec{\Lambda} = \sum_i \vec{\lambda_i} = 0$$
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s_i} = 0$$

Deci unei configuraţii care nu conţine pături incomplete îi corespunde numai starea $^1\Sigma^+$. Dacă în afara păturilor complete există un sigur electron λ_1 atunci $\Lambda = \lambda_1$ şi $S = s_1 = 1/2$. O astfel de configuraţie determină stări $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ după cum $\lambda_1 = 0,1,2$. Pentru o configuraţie electronică formată din doi electroni σ care se găsesc în pături incomplete diferite, se obţine $\Lambda = 0$, $S = 0$ şi 1. Deci stările posibile sînt $^1\Sigma^+$ sau $^3\Sigma^+$. Pentru doi electroni π care se găsesc în pături incomplete, diferite, electroni neechivalenţi ($\overline{\pi}$, $\overline{\pi}$), rezultă $\Lambda = 0$ sau 2 şi $S = 0$ sau 1. Stările posibile sînt $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Delta$, $^3\Delta$. Fiecare din aceste stări pot fi realizate în două moduri diferite şi anume Σ^+, Σ^- şi Δ^+, Δ^-. Dar în absenţa rotaţiei moleculei, stările Δ sînt totdeauna degenerate şi nu se face distincţie între cele pozitive şi cele negative. Stările Σ^+ şi Σ^- sînt diferite chiar şi în absenţa rotaţiei. Vom avea deci pentru o configuraţie formată din doi electroni neechivalenţi, şase stări diferite : $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$.

Dacă cei doi electroni π sînt electroni echivalenţi, adică se găsesc în acelaşi pătură incompletă (configuraţie π^2) nu se realizează decît trei stări $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, şi $^1\Delta$, celelalte nefiind în concordanţă cu principiul lui Pauli. Astfel funcţiile de spin fiind antisimetrice pentru $S = 0$ şi simetrice pentru $S_i = 1$, funcţia orbitală nu poate fi decît simetrică (+) în primul caz şi antisimetrică (-) în al doilea. Pe de altă parte, pentru o stare Λ ($m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$) starea $S = 1$ nu poate fi realizată.

In mod analog se poate determina tipul stărilor realizabile în cazul mai multor electroni, echivalenţi sau nu, care se găsesc în pături electronice incomplete. In tabelul III.1 prezentăm stările posibile pentru configuraţii conţinînd 1, 2 sau 3 electroni σ şi π.

Tabelul III.1.

Configuraţia electronică	Stările electronice	Configuraţia electronică	Stările electronice
σ	$^2\Sigma^+$	σ, π, π	$^2\Sigma^+(2)$, $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma(2)$
π	$^2\Pi_r$		$^4\Sigma^-$, $^2\Delta(2)$, $^4\Delta_r$
σ,σ	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$	π, π, π	$^2\Pi(2)$, $^4\Pi(3)$, $^2\Phi(2)$
σ, π	$^1\Pi, ^3\Pi_r$		$^4\Phi_r$
π, π	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-$	π^2, σ	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Delta,$
	$^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta_r$		$^4\Sigma^-$
σ, σ, π	$^2\Pi(2), ^4\Pi_r$	$\pi, ^2\pi$	$^2\Pi_r, ^2\Pi_i(2), ^2\Phi_r, ^4\Pi_r$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$	π^3	$^2\Pi_i$

Numerele cuprinse în paranteze indică numărul de stări de acelaşi tip iar indicii r şi i arată că este vorba de un multiplet regulat, pentru care coeficientul A din formula III.6 este pozitiv, sau de un multiplet inversat ($A < 0$).

Pentru numeroase aplicaţii ale spectroscopiei moleculare este adesea necesar să se ştie dacă o anumită stare electronică este stabilă sau nu şi să se poată evalua în mod teoretic gradul de stabilitate. Aşa cum s-a amintit în paragrafele precedente, o stare electronică moleculară este stabilă dacă, trecînd de la sistemul disociat la sistemul unit, energia sa potenţială trece printr-un minim. Acest minim, corespunde energiei de disociere a moleculei sau, în cazul moleculelo-

mice, corespunde energiei de legătură. Rezultă că minimul energiei potenţiale dă informaţii importante asupra stabilităţii moleculelor, deoarece stabilitatea stării electronice normale determină stabilitatea fizică a moleculei.

Intr-un mod mai aproximativ putem face aprecieri asupra stabilităţii moleculelor avînd în vedere numărul de electroni de legătură şi de antilegătură care intră în constituţia moleculei. Astfel dacă considerăm că configuraţia nu se schimbă cu distanţa internucleară şi că interacţiunea între electroni poate fi, în primă aproximaţie, neglijată, putem aprecia că fiecare electron care ocupă un orbital de legătură sau de antilegătură, măreşte respectiv micşorează stabilitatea stării. Admiţînd că contribuţia pozitivă şi negativă a electronilor de legătură şi de antilegătură este aproximativ aceeaşi, ajungem la concluzia că o stare este stabilă sau instabilă după cum numărul orbitalilor de legătură ocupaţi este mai mare sau mai mic decît numărul orbitalilor de antilegătură. Această regulă calitativă a fost stabilită de Herzberg şi, pentru moleculele formate din atomii primelor două perioade, se găseşte o concordanţă foarte bună cu datele experimentale.

Prezentăm mai jos păturile electronice şi nivelele de energie la unele molecule formate din doi atomi identici făcînd aprecieri asupra stabilităţii acestora pe baza electronilor de legătură şi de antilegătură.

In paragrafele precedente s-a văzut că ionul H_2^+ şi molecula H_2 au, în starea fundamentală, configuraţiile electronice $(\sigma_g\,1s)$ şi respectiv $(\sigma_g\,1s)^2$. Ionul $H_{e_2}^+$ are, în starea normală, configuraţia electronică $(\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)$ deci

faţă de molecula de hidrogen, un electron ocupă orbitalul de antilegătură $(\sigma_u 1s)$. In figura III.3 prezentăm nivelele de energie ale ionului He_2^+ în comparaţie cu orbitalii atomici din care s-au format. Prin săgeţi indicăm orientarea spinilor electronilor care ocupă aceste subnivele.

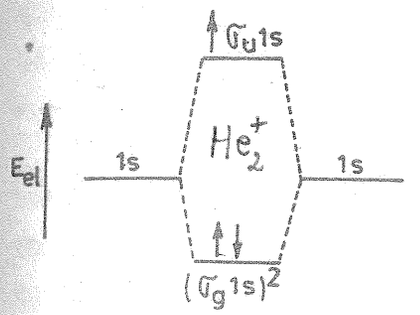


Fig.III.3. Nivele de energie ale ionului molecular He_2^+

Electronul $(\sigma_u\,1s)$ fiind de antilegătură, reduce stabilitatea legăturii în comparaţie cu molecula de hidrogen. Starea fundamentală a ionului He_2^+ este $^2\Sigma_u^+$. $\Lambda = \Sigma \ell_i = 0 \rightarrow \Sigma\, ; S = \frac{1}{2}$

Molecula neutră He_2 trebuie să aibă configuraţia normală $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2$. Acţiunea celor doi electroni de antilegătură compenseazăă, practic, acţiunea electronilor de legătură şi de aceea legătura chimică nu se realizează; nu există deci o moleculă stabilă de heliu în stare normală. Se formează numai molecule de He_2 în stări excitate, destul de nestabile.

Configuraţia electronică a moleculei Li_2, în starea fundamentală, este $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$. Prezenţa a patru electroni de legătură, din totalul de şase electroni, justifică stabilitatea acestei molecule. Funcţiile de undă monoelectronice corespunzătoare electronilor din interiorul moleculei se suprapun foarte puţin de aceea orbitalii moleculari interiori practic nu se disting de orbitalii atomici ai atomilor care compun molecula.

O legătură foarte stabilă se obţine pentru molecula de

azot a cărei configuraţie electronică este

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p_x)^2$$

avînd starea fundamentală $^1\sum_g^+$. Această legătură este realizată de şase electroni de legătură (trei perechi de electroni) şi este o legătură triplă, în acord cu reprezentările chimiei.

La molecula de oxigen a cărei configuraţie electronică este

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)(\pi_g 2p_z)$$

cu starea fundamentală $^3\sum_g^-$, există zece electroni de legătură şi şase de antilegătură. Legătura chimică este realizată deci de patru electroni de legătură (două perechi de electroni), şi o putem considera ca fiind dublă cum rezultă, de altfel, din reprezentările chimiei. In figura III.4 prezentăm ansamblul nivelelor de energie pentru molecula O_2 în stare normală, ocupate de electroni. Existenţa, în cazul configuraţiei normale a moleculei O_2, a doi electroni π_g, edică a unei pături incomplete, este confirmată de faptul că termenul fundamental este termenul $^3\sum_g^-$. Existenţa acestei stări fundamentale condiţionează paramagnetismul moleculei de oxigen. Acţiunea de antilegătură a ultimilor doi electroni din molecula O_2 este confirmată şi de faptul că ionul O_2^+ are o energie de disociere mai mare decît

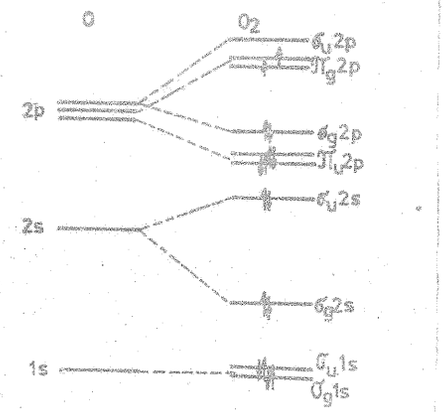


Fig.III.4. Nivele de energie ale moleculei de O_2 în stare fundamentală.

molecula O_2 şi termenul fundamental este $^2\pi_g$.

In general ordinea energetică a orbitalilor nu este cunoscută cu prea mare precizie la atomii mai grei. Chiar la molecula O_2 cu 12 electroni, energia configuraţiilor $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4$ şi $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_{u2p_x})^2=(\pi_{u2p_g})^1(\sigma_g 2p_x)^1$ sînt foarte apropiate şi nu se ştie cu certitudine care din ele corespunde stării normale.

In tabelul III.2 prezentăm unele date din care rezultă corelaţia între prevederile teoriei orbitalilor moleculari şi observaţiile experimentale privind stabilitatea (energia de disociere) în cazul unor molecule biatomice homonucleare.

Tabelul III.2

Molecula	Configuraţia electronică	Starea electronică fundamentală	Nr.electr. de valenţă: Legătură	Nr.electr. de valenţă: Antilegătură	Energia de disociere(eV)
1	2	3	4	5	6
H_2^+	$(\sigma_g 1s)$	$^2\sum_g^+$	1	-	2,65
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	$^1\sum_g^+$	2	-	4,48
He_2^+	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)$	$^2\sum_u^+$	2	1	≈3
He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$	$^1\sum_g^+$	2	2	0
Li_2	$KK(\sigma_g 2s)^2$	$^1\sum_g^+$	2	-	1,14
C_2 →	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4$	$^1\sum_g^+$	6	2	?
	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)(\pi_u 2p)^3$	$^3\pi_u$	6	2	(3,6)

1	2	3	4	5	6
N_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$ $(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	$^1\sum_g^+$	8	2	9,76
O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$ $(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4$ $(\pi_g 2p)^2$	$^3\sum_g^-$	8	4	5,11
N_2^+	$.....(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)$	$^2\sum_g^+$	5	-	8,73
O_2^+	$.....(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$ $(\pi_g 2p)$	$^2\pi_g^+$	6	1	6,48

Raţionamentul făcut mai sus pentru moleculele biatomice homonucleare, poate fi aplicat şi la molecule formate din atomi diferiţi cu sarcini ale nucleelor apropiate, sau pentru molecule izoelectronice. Astfel în starea normală a moleculelor N_2 şi CO având cîte 14 electroni, sau O_2^+ şi NO cu cîte 15 electroni, aceştia se repartizează pe aceiaşi orbitali şi corespund la aceiaşi configuraţie. Pe de altă parte primii orbitali neocupaţi se succed aproape în aceiaşi ordine şi astfel configuraţiile primelor stări excitate sînt adesea aceleaşi, fapt confirmat de experienţă.

Molecula NO, izoelectronică cu ionul O_2^+ (energie de disociere = 6,48 eV) are energia de disociere egală cu 6,49 eV; molecula CO, izoelectronică cu molecula N_2(energie de disociere = 9,76 eV) are energia de disociere de 11,11 eV etc.

Pentru stări din ce în ce mai excitate, energia orbitalilor moleculari este tot mai mult influenţată de diferenţa sarcinilor nucleare a celor doi atomi, ca urmare configuraţiile stărilor puternic excitate ale moleculelor izoelectronice prezintă mai puţine asemănări.

In moleculele formate din doi atomi diferiţi, legătura poate să difere mult de cea homeopolară. In cazul în care unul dintre atomi este electropozitiv iar celălalt electronegativ, are loc trecerea electronilor de la un atom la celălalt, molecula prezentînd un moment de dipol apreciabil iar legătura chimică este de tip ionic. In acest caz electronii aparţin unor atomi diferiţi şi nu are sens să fie trataţi, formal, ca fiind moleculari, caracterizîndu-i deci prin numărul cuantic λ.

Există unele cazuri intermediare între legătura homeopolară şi cea ionică pentru care, cu o oarecare aproximaţie, se poate folosi raţionamentul de mai sus. Un exemplu în acest sens îl constituie hidrurile biatomice. In acest caz electronii moleculei se caracterizează, cu o aproximaţie acceptabilă, prin corespondenţa lor cu electronii atomului contopit, cu sarcina Z + 1, Z fiind sarcina nucleului care formează hidrura. In felul acesta se obţin păturile moleculare.

$$(2s\sigma)^2,(2p\sigma)^2,(2p\pi)^4.....$$
$$(3s\sigma)^2,(3p\sigma)^2,(3d\sigma)^4,(3p\pi)^2.....$$

Pentru molecula L_iH, de exemplu, se obţine pătura $(2s\sigma)^2$ iar termenul fundamental este $^1\sum^+$.

In tabelul III.3 dăm configuraţiile electronice şi energia de disociere, în starea fundamentală, pentru cîteva hidruri biatomice

Tabelul III.3

Molecula	Configuraţia electronică fundamentală	Energia de disociere(eV)
Li_2	$(2s\sigma)^2\ ^1\Sigma^+$	2,5
BeH	$(2s\sigma)^2(2p\sigma)\ ^2\Sigma^+$	2,2
CN	$(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)\ ^2\Pi$	3,47
CN	$(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^3\ ^2\Pi$	4,33
NF	$(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4\ ^1\Sigma$	6,4

IV. ROTAŢIA MOLECULELOR. DETERMINAREA MOMENTELOR DE INERŢIE ŞI A DISTANŢELOR INTERNUCLEARE DIN SPECTRELE DE ROTAŢIE.

IV.1. Probleme generale

O moleculă în rotaţie, aproximată ca un corp rigid, se caracterizează prin momentele de inerţie în raport cu un sistem de coordonate, solidar legat de ea.

La orice corp rigid se pot defini trei axe principale de inerţie, perpendiculare între ele, care trec prin centrul său de masă. Rotaţia corpului este determinată prin rotaţiile acestuia în jurul axelor principale. Alegînd axele sistemului de referinţă astfel încît să coincidă cu axele principale de inerţie ale moleculei, cele trei momente de inerţie faţă de aceste axe se definesc prin relaţiile:

$$\begin{cases} I_a = \sum_{i=1}^{N} m_i(y_i^2 + z_i^2) \\ I_b = \sum_{i=1}^{N} m_i(z_i^2 + x_i^2) \\ I_c = \sum_{i=1}^{N} m_i(x_i^2 + y_i^2) \end{cases} \qquad \text{IV.1}$$

unde N reprezintă numărul de atomi din moleculă, m_i - masele nucleelor iar x_i, y_i, z_i - sînt coordonatele lor în sistemul mobil, cu originea în centrul de masă al moleculei. În mod convenţional cele trei momente de inerţie se notează cu I_a, I_b, I_c, indicele a folosindu-se pentru momentul de inerţie minim iar indicele c pentru momentul de inerţie maxim.

Relaţiile dintre aceste momente de inerţie duc la împărţirea moleculelor în patru grupe:

1.Molecule liniare. Momentul de inerţie de-a lungul axei moleculei este zero iar celelalte axe sînt perpendiculare între ele, într-un plan perpendicular pe axa moleculei; avem deci $I_a = 0$, $I_b = I_c$. Toate moleculele biatomice precum şi o serie de molecule poliatomice ca CO_2, CS_2, SCO, C_2N_2, HCN, C_2H_2 etc. sînt liniare.

2.Molecule de tip rotator sferic.Acestea au cele trei momente de inerţie egale între ele

$$I_a = I_b = I_c \neq 0$$

Moleculele CH_4, SF_6, CCl_4, UF_6 etc. îndeplinesc condiţia de mai sus.

3.Molecule de tip rotator simetric. In acest caz cele trei momente de inerţie sînt diferite de zero, două dintre ele fiind egale. Din acest grup fac parte mai multe molecule printre care: NH_3, PCl_3, CH_3CN, CH_3Cl, CH_3OH, BF_3 etc.
Dacă $I_a < I_b = I_c$, rotatorul simetric este alungit, de exemplu molecula de $CH_3 - Cl$, iar dacă $I_a = I_b < I_c$, rotatorul simetric este aplatizat, de exemplu molecula BF_3. In cazul moleculelor plane $I_c = 2\,I_a = 2\,I_b = I_a + I_b$. Un exemplu îl constituie molecula de benzen (C_6H_6).

4.Molecule de tip rotator asimetric. Cele trei momente de inerţie sînt diferite.

$$I_a \neq I_b \neq I_c \neq 0$$

Drept exemplu pot servi moleculele H_2O, CH_2Cl_2, HDO, SO_2 etc.

IV.2.Nivele de rotaţie şi spectrul de rotaţie pură în cazul moleculei biatomice

IV.2.a.Nivele de rotaţie

Molecula liniară şi în particular molecula biatomică,

se roteşte în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei, care trece prin centrul de masă (fig.IV.1). Din relaţiile

$$r_e = r_1 + r_2$$

şi

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

se obţine:

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} \cdot r_e \qquad \text{IV.2}$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} \cdot r_e$$

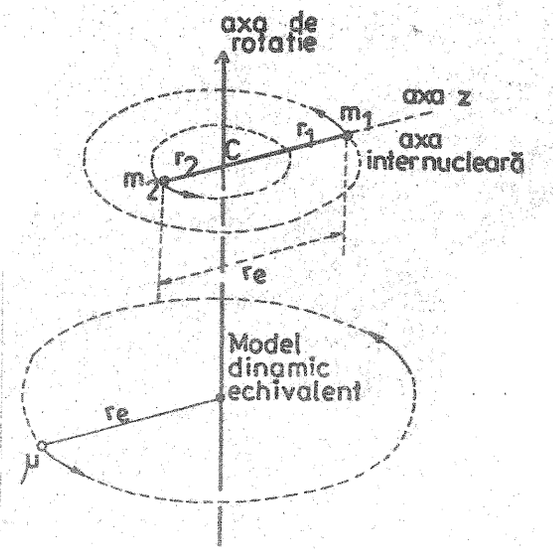


Fig.IV.1.Modelarea mişcării de rotaţie a moleculei biatomice.

In cadrul mecanicii clasice energia de rotaţie a moleculei biatomice este reprezentată de energia cinetică de rotaţie a nucleelor în jurul centrului de masă.

$$E_{rot} = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2) = \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega^2 =$$

$$= \frac{1}{2} I_e \omega^2 \qquad \text{IV.3}$$

în care ω este viteza unghiulară de rotaţie iar I_e este momentul de inerţie în raport cu o axă perpendiculară pe axa internucleară,

$$I_e = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \qquad \text{IV.4.}$$

Introducînd pe r_1 şi r_2 (IV.2), se obţine expresia momentului de inerţie:

$$I_e = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_e^2 = \mu r_e^2 \qquad \text{IV.5}$$

în care μ este masa redusă a moleculei.

Mărimea momentului cinetic al moleculei biatomice în mişcarea de rotaţie este:

$$M_c = m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega = I\omega \qquad \text{IV.6}$$

astfel încît, pentru energie, se obţine expresia:

$$E_{rot} = \frac{M_c^2}{2 I_e} \qquad \text{IV.7}$$

Rezultă că studiul rotaţiei moleculei biatomice se poate reduce la cel al unei mase punctuale μ aflată la o distanţă fixă r_e de axa de rotaţie, sistem denumit rotator rigid. De aceea mişcarea de rotaţie a moleculei biatomice se descrie prin ecuaţia lui Schrödinger:

$$\Delta\psi(x,y,z) + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_{rot}\psi(x,y,z) = 0 \qquad \text{IV.8}$$

în care μ este masa redusă a moleculei, x,y,z sînt coordonatele relative ale nucleelor ($x = x_1 - x_2$; $y = y_1 - y_2$; $z = z_1 - z_2$) iar $\psi(x,y,z)$ este funcţia de undă care descrie starea de rotaţie a moleculei.

In coordonate sferice, cu condiţia $r = r_e$ = constant şi $\psi = \psi(\theta, \varphi)$, ecuaţie IV.8 devine:

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{E_{rot}}{hB}\psi = 0 \qquad \text{IV.9}$$

unde

$$B = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2} = \frac{\hbar}{4\pi I_e}$$

iar I_e este momentul de inerţie al moleculei.

Ecuaţia IV.9 se mai poate scrie şi sub forma:

$$\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} =$$

$$= \frac{E_{rot}}{hB} = \text{const.} \qquad \text{IV.10}$$

Această ecuaţie reprezintă ecuaţia, cu valori caracteristice, a funcţiilor sferice care admit soluţii continue, uniforme şi mărginite numai dacă constanta menţionată în ecuaţie este de forma :

$$\text{const.} = j(j+1)$$

unde j este un număr întreg, pozitiv sau zero. Pentru energia de rotaţie rezultă expresia (x):

(x). A se vedea cursul de mecanică cuantică

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_e} j(j+1) = h B\, j(j+1) \qquad \text{IV.11}$$

unde $j = 0,1,2....$este numărul cuantic de rotaţie iar B este constanta de rotaţie a moleculei. Valoarea acestei constante depinde, într-o oarecare măsură, de energia de vibraţie a moleculei.

Comparînd expresiile IV.7 cu IV.11 se obţine, pentru momentul cinetic, expresia:

$$M_c = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar \qquad \text{IV.12}$$

După cum rezultă din IV.11, energia de rotaţie a moleculei este o mărime cuantificată. Pentru diferite valori ale numărului cuantic j, energia are valorile:

j	0	1	2	3	4	.....
E_{rot}	0	2hB	6hB	12hB	20hB	.....

Nivelele corespunzătoare sînt reprezentate în fig.IV.2

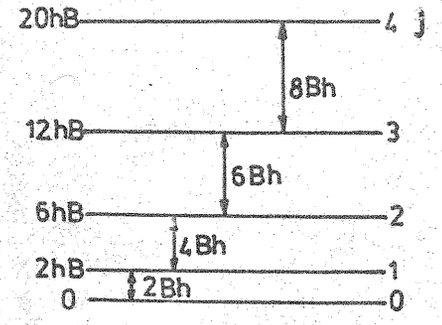


Fig.IV.2.Nivele de rotaţie şi unele tranziţii din spectrul de rotaţie pură.

Diferenţa a două nivele de energie consecutive depinde de numărul cuantic j

$$\Delta E_{rot} = E_{j+1} - E_j =$$

$$= 2\,h\,B(j+1)$$

Dînd diferite valori numărului cuantic j, se obţine:

$$E_{rot} = 2hB,\ 4hB,\ 6hB\ .....\text{(Fig.IV.2)}$$

Funcţia de undă $\psi(\theta,\varphi)$ care descrie rotaţia moleculei, satisface aceiaşi ecuaţie ca şi funcţia de undă unghiulară din cazul atomului de hidrogen deci va avea o expresie analoagă:

$$\psi(\theta,\varphi) = N(j,m_j)\, P_j^{m_j}\, e^{im_j} \qquad \text{IV.13}$$

unde $N(j, m_j)$ este factorul de normare:

$$N(j,m_j) = \sqrt{\frac{(2j+1)(j-|m_j|)}{4\pi\,[(j+|m_j|)!]}} \qquad \text{IV.13a}$$

m_j fiind numărul cuantic magnetic de rotaţie care poate lua valorile întregi, consecutive, cuprinse între j şi -j, adică $2j + 1$ valori iar $P_j^{|m_j|}$ este polinomul Legendre asociat:

$$P_j^{m_j} = (1-x^2)^{|m_j|}\,\frac{1}{2^j\cdot j!}\cdot\frac{d^{|m_j|+j}}{dx^{|m_j|+j}}\,(x^2-1)^j \qquad \text{IV.13b}$$

S-a folosit notaţia $x = \cos\theta$.

Funcţia de undă $\psi(\theta,\varphi)$ pentru rotatorul rigid va avea aceleaşi proprietăţi ca funcţiile sferice $Y(\theta,\varphi)$ discutate la studiul atomului de hidrogen. Regulile de selecţie pentru numărul cuantic j vor fi identice cu cele pentru numărul cuantic l, la atomii hidrogenoizi, adică:

$$\Delta j = \pm 1 \qquad \text{IV.14}$$

Energia de rotaţie depinde de mărimea momentului cinetic şi se exprimă prin numărul cuantic de rotaţie j dar nu depinde de mărimea proiecţiei acestui moment, deci de m_j. Rezultă că nivelele de energie, de rotaţie, ale unei molecule libere, liniare, sînt degenerate de $2j + 1$ ori, cu excepţia stării fundamentale de rotaţie ($j = 0$).

IV.2b. Spectre de rotaţie.

Pentru tranziţiile de rotaţie şi de vibraţie, existenţa momentului de dipol electric în stările electronice staţionare ale moleculelor, este esenţială. În cazul în care molecula posedă un moment de dipol $\vec{p} \neq 0$, atît în cazul mişcării de vibraţie cît şi în cazul mişcării de rotaţie acest moment variază şi tranziţiile respective se pot realiza; probabilitatea acestor tranziţii depinde de variaţia momentului de dipol[x].

Într-o reprezentare intuitivă, acest lucru îl putem explica în felul următor: Momentul de dipol este o funcţie de coordonatele de vibraţie ϱ ,

$$\vec{p} = \vec{p}\,(\varrho) \qquad \text{IV.15}$$

Cu ocazia vibraţiilor, variază poziţiile relative ale nucleelor, deci configuraţia nucleelor din moleculă, fapt care duce la variaţia momentului de dipol.

Cu ocazia rotaţiei moleculei ca un întreg, componentele p_ξ , p_η , p_ζ ale momentului de dipol, legat de moleculă, care-şi păstrează deci orientarea într-un sistem mobil (p_x, p_y, p_z), variază faţă de un sistem fix ξ , η , ζ . Pentru o moleculă liniară, momentul de dipol, ca urmare a simetriei moleculei, este orientat după axa moleculei;

$$p_x = p_y = 0 \quad \text{şi} \quad p_z = p$$

Introducînd unghiurile θ şi φ (unghiurile lui Euler) într-un sistem de coordonate sferice (fig.IV.2a), se găsesc următoarele relaţii între componenta constantă a momentului de dipol în sistemul mobil ($p_z = p$) şi componentele p_ξ , p_η , p_ζ care

(x) M.A.Eliaşevici: Spectroscopie atomică şi moleculară, Edit. Acad.R.S.R. 1960, cap.4, pag.97 şi cap.17, p.583.

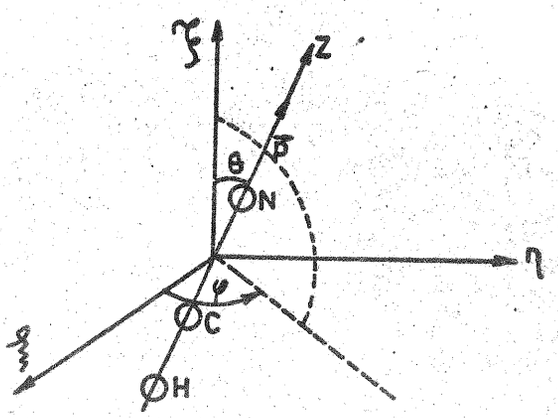


Fig.IV.2.a Sistem de coordonate mobil pentru o moleculă liniară (HCN)

variază faţă de sistemul fix ξ , η , ζ .

$$\begin{aligned} p_\xi &= p \sin\theta \cos\varphi \\ p_\eta &= p \sin\theta \sin\varphi \\ p_\zeta &= p \cos\theta \end{aligned} \qquad \text{IV.16}$$

Din cele de mai sus rezultă că dacă momentul de dipol al moleculei este nul (ca urmare a simetriei) iar vibraţiile nu perturbă simetria moleculei, el rămîne nul şi tranziţiile corespunzătoare nu se pot realiza. O astfel de situaţie se întîlneşte în cazul vibraţiilor unei molecule biatomice, formată din doi atomi identici. O asemenea moleculă are un centru de simetrie şi momentul ei de dipol este nul. În timpul vibraţiilor, centrul de simetrie se păstrează iar molecula nu poate prezenta un spectru în infraroşu, în absorbţie sau emisie.

În cazul vibraţiilor care perturbă simetria moleculei, poate apărea un moment de dipol diferit de zero şi în acest caz tranziţiile de vibraţie, în absorbţie sau emisie, devin posibile. Ca exemplu poate servi molecula de CO_2 care nu are un

moment de dipoli din cauza centrului de simetrie pe care-l posedă. Spre deosebire însă de moleculele biatomice formate din doi atomi identici, molecula de CO_2 prezintă vibraţii care perturbă simetria moleculei (vibraţia antisimetrică şi vibraţia de deformaţie), şi care dau naştere unui moment de dipol diferit de zero. De aceea molecula de CO_2 prezintă un spectru în infraroşu, în absorbţie şi emisie.

Vibraţiile care perturbă simetria moleculei sînt posibile pentru toate moleculele poliatomice care prezintă o simetrie, de aceea ele pot avea spectre de vibraţie în absorbţie şi emisie chiar în cazul unui moment de dipol nul.

In cazul rotaţiei moleculelor al căror moment de dipol este nul, acesta nu variază ci rămîne nul ($p_\xi = p_\eta = p_\zeta = 0$). De aceea toate moleculele cu $\vec{p} = 0$ nu au spectre de rotaţie pură în absorbţie şi emisie atît în domeniul infraroşu cît şi în domeniul microundelor. Uneori însă, sub acţiunea unor factori externi (excitaţie cu electroni, ciocniri etc.) molecula devine temporar asimetrică şi în acelaşi timp îşi modifică starea de rotaţie. In aceste condiţii moleculele simetrice pot prezenta un spectru de rotaţie.

Intre nivelele de rotaţie (fig.IV.2) au loc tranziţii pentru care $\Delta j = \pm 1$. Frecvenţele liniilor spectrale sînt:

$$\nu_{rot} = B\left[j'(j'+1) - j(j+1)\right] \qquad \text{IV.17a}$$

sau, luînd în considerare regula de selecţie IV.14.

$$\nu_{rot} = 2B(j+1) \qquad \text{IV.17}$$

Pentru diferite valori ale numărului cuantic de rotaţie obţinem:

$$\nu_{rot} = 2B,\ 4B,\ 6B,\ldots\ldots \qquad \text{IV.18}$$

Acest ansamblu de linii poartă denumirea de spectru pur de rotaţie (fig.IV.2) . Rezultă că spectrul pur de rotaţie al moleculei biatomice, în primă aproximaţie, reprezintă o serie de linii echidistante, situate în infraroşu îndepărtat, distanţa dintre două linii vecine fiind egală cu:

$$\Delta\nu_{rot} = 2B\left[(j+2)-(j+1)\right] = 2B \qquad \text{IV.19}$$

Spectrele de rotaţie pot fi observate numai în absorbţie. In figura IV.3 prezentăm spectrul de rotaţie pură al moleculei HCl.

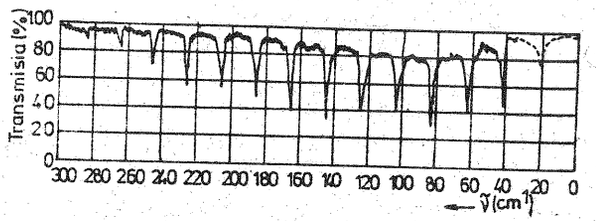


Fig.IV.3.Spectrul de rotaţie pură (absorbţie) al moleculei HCl.

In consideraţiile de mai sus, am presupus că molecula se comportă ca un corp rigid ceea ce constituie doar o primă aproximaţie. In realitate, vibraţia nucleelor face ca distanţa internucleară să se mărească pe măsură ce rotaţia moleculei are loc cu o viteză tot mai mare. Prin metoda perturbaţiilor se stabileşte că expresia energiei de rotaţie a moleculei biatomice este:

$$E_{rot} = B_v h\, j(j+1) - D_v h\left[j(j+1)\right]^2 \qquad \text{IV.20}$$

unde B_v şi D_v sînt constante de rotaţie ale căror valori depind

de starea de vibrație a moleculei. In acest caz liniile spectrului de rotație pură nu mai rămîn echidistante ci se apropie treptat. Frecvența liniilor este dată de expresia:

$$\nu_{rot} = 2 B_v (j+1) - 4 D_v (j+1)^2 \qquad \text{IV.21}$$

Constanta de rotație D_v este foarte mică în comparație cu B_v; ea nu depășește valoarea $10^{-4} B_v$. Această constantă se ia în considerare numai pentru valori mari ale lui j.

Distribuția intensității în spectrul de rotație este legată direct de repartiția moleculelor pe nivelele de rotație. Dacă această repartiție este de echilibru, atunci numărul de molecule $n(j)$ care se află pe nivelul j, se determină prin legea de distribuție a lui Boltzmann:

$$n(j) = \frac{(2j+1) \exp.\left[-\frac{B h j(j+1)}{k T}\right]}{\sum (2j+1) \exp.\left[-\frac{B h j(j+1)}{k T}\right]} \cdot n \qquad \text{IV.22}$$

unde n este numărul total de molecule.

IV.3. Noțiuni privind termenii de rotație ai moleculelor complexe

Ca și în cazul unei molecule biatomice, momentele de inerție, principale, ale moleculelor poliatomice sînt principalii parametri care determină energia lor de rotație. In funcție de structura geometrică a moleculei, se obțin diferite expresii pentru energia de rotație. Cel mai simplu caz de molecule com-

plexe îl reprezintă moleculele poliatomice liniare ($I_a = 0$; $I_b = I_c = I_e$). In acest caz, ca și la moleculele biatomice, expresia pentru energia de rotație pură are forma:

$$E_{rot} = \frac{M^2}{2 I_e} j(j+1)$$

unde

$$I_e = \sum_i m_i r_i^2$$

Mărimile r_i reprezintă distanțele atomilor față de centrul de masă al moleculei.

In cazul moleculelor de tip rotator sferic ($I_a = I_b = I_c = I_e$) energia de rotație pură se exprimă prin aceeași relație. In ambele cazuri, sistemul este degenerat de $2j+1$ ori deoarece, pentru fiecare valoare j, există $2j+1$ subnivele de energie care coincid. Molecula liniară are însă numai două grade de libertate de rotație și stările ei sînt caracterizate prin numerele cuantice j și m_j, în timp ce molecula de tip giroscop sferic are trei grade de libertate de rotație și energia sa de rotație este caracterizată prin trei numere cuantice: j, m_j și K_α. Cel de-al treilea număr cuantic are tot $2j+1$ valori ca și m_j; el dă mărimea proiecției momentului de rotație pe o axă mobilă în spațiu, solidar legată de moleculă. Deci gradul de degenerare este, în acest caz, $(2j+1)^2$. Un prim rezultat al acestui fapt îl constituie expresia numărului de molecule care populează un nivel cuantic, la echilibru termic, caracterizat prin numărul cuantic j. In cazul moleculelor liniare această expresie este:

$$n_j = (2j+1)\, n_0\, e^{-\frac{h B j(j+1)}{k T}} \qquad \text{IV.23}$$

iar în cazul moleculelor de tip rotator sferic, este:

$$n_j = (2j+1)^2\, n_0\, e^{-\frac{B h j(j+1)}{k T}} \qquad \text{IV.24}$$

unde prin n_0 s-a notat populaţia nivelului de rotaţie, fundamental ($j = 0$; $g = 1$; $E_{rot} = 0$).

Datorită simetriei lor înalte, moleculele de tip rotator sferic nu au moment de dipol electric, astfel încît ele nu absorb şi nu emit în regiunea microundelor.

In cazul moleculelor de tip rotator simetric, degenerarea în raport cu j este ridicată; la fiecare valoare j corespund $(2j+1)$ nivele cu energie diferită.

Expresia generală a energiei de rotaţie este:

$$E_{rot} = \frac{M^2_{cx}}{2 I_x} + \frac{M^2_{cy}}{2 I_y} + \frac{M^2_{cz}}{2 I_z} \qquad \text{IV.25}$$

unde M_{cx}, M_{cy}, M_{cz} sînt componentele momentului cinetic de rotaţie pe cele trei axe. Pentru cazul rotatorului simetric ($I_x = I_y = I_z$) expresia IV.25 capătă forma:

$$E_{rot} = \frac{1}{2I_x}\left[M^2_{cx} + M^2_{cy}\right] + \frac{M^2_{cz}}{2I_z} \qquad \text{IV.25a}$$

sau

$$E_{rot} = \frac{1}{2I_x}\left[M^2_{cx} + M^2_{cy} + M^2_{cz}\right] - \frac{M^2_{cz}}{2I_x} + \frac{M^2_{cz}}{2I_z} \qquad \text{IV.25b}$$

In primul termen intervine pătratul momentului cinetic total M^2_c care are mărimea

$$M^2_c = j(j+1)\hbar^2$$

iar în al doilea termen intervine proiecţia M_{cz} a momentului

cinetic, pe axa mobilă z, care este în acelaşi timp o axă de simetrie a rotatorului. Această proiecţie se cuantifică după regula:

$$M_{cz} = M K_\alpha$$

Rezultă:

$$E_{rot} = \frac{M^2}{2 I_x} \cdot j(j+1) + \frac{M^2_{cz}}{2}\left[\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x}\right] \qquad \text{IV.26 a}$$

sau încă

$$E_{rot} = \frac{M^2}{2 I_x} \cdot j(j+1) + \left[\frac{M^2}{2 I_z} - \frac{M^2}{2 I_x}\right] K^2_\alpha \qquad \text{IV.26}$$

Primul termen din formula IV.26 depinde de numărul cuantic de rotaţie j şi, formal, coincide cu expresia energiei pentru moleculele liniare şi cele de tip giroscop sferic. Cel de al doilea termen depinde de valoarea absolută a numărului cunatic K_α. Fiecare nivel cu un j dat se despică în $j+1$ componente, corespunzătoare valorilor $K_\alpha = 0,1,2,\ldots$ Toate stările cu $K_\alpha > 0$ sînt dublu degenerate deoarece K_α poate fi pozitiv sau negativ. Deci gradul de degenerare al nivelelor cu valori date ale lui j şi K_α este egal cu $2(2j+1)$, iar cel al nivelelor cu o valoare dată lui j şi cu $K_\alpha = 0$, este $2j + 1$.

Să notăm cu a şi cu c axele cărora le corespund momentele de inerţie minim şi respectiv maxim, iar prin b axa care corespunde momentului de inerţie cu o valoare intermediară. Cu aceste notaţii, energia de rotaţie a unei molecule de tip rotativ simetric, alungit, se scrie sub forma:

$$E_{j,K} = B\, h\, j(j+1) + h(A-B)K^2_\alpha \quad (A > B;\ B = C) \qquad \text{IV.27}$$

iar în cazul unei molecule de tip rotator simetric turtit

$$E_{j,K} = h B j (j+1) + h (C - B) K_{\alpha}^2 \quad (C < B; A = B) \qquad IV.28$$

unde A, B şi C sînt constante de rotaţie şi sînt date de expresiile:

$$A = \frac{h}{8 \pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h}{8 \pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8 \pi^2 I_c} \qquad IV.29$$

Spectrul de rotaţie pură al unei molecule de tip rotator simetric este determinat de regulile de selecţie

$$\Delta j = \pm 1 \quad şi \quad \Delta K_{\alpha} = 0 \qquad IV.30$$

Deci cu ocazia tranziţiilor (absorbţie şi emisie), proiecţia momentului cinetic pe axa rotatorului nu variază.

Separarea nivelelor de energie pentru valori diferite ale lui K_{α} la o valoare j dată, depinde de diferenţa A-B respectiv C-B, fiind cu atît mai mare cu cît momentele de inerţie respective sînt mai diferite între ele.

In figura IV.4a prezentăm nivelele de rotaţie ale moleculei SCO, iar în figura IV.4b sînt prezentate nivelele de rotaţie pentru CH_3F (rotator alungit)

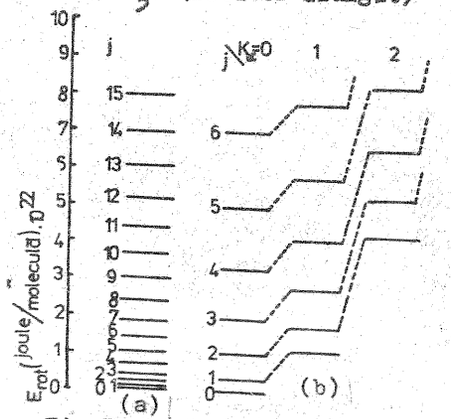


Fig.IV.4 .Nivele de rotaţie ale moleculei SCO(a) şi CH_3F (b)

Cazul cel mai general îl prezintă moleculele de tip rotator asimetric care prezintă trei momente de inerţie diferite. In acest caz se ridică integral degenerarea legată de orientarea momentului cinetic în raport cu sistemul mobil de axe de coordonate. Spre deosebire de cazul rotatorului simetric, pentru care se cuantifică proiecţia momentului cinetic pe axa rotatorului, în cazul rotatorului asimetric nu există o asemenea axă legată de moleculă şi faţă de care, într-o stare cu o energie dată, să se cuantifice una dintre proiecţiile momentului cinetic.

Moleculele de tip giroscop asimetric necesită o discuţie mai amplă a cuantificării energiei de rotaţie de aceea nu ne vom opri asupra acestei probleme.

In afară de rotaţia întregii molecule, în unele cazuri este posibilă şi rotaţia unei părţi a moleculei faţă de alta. Existenţa unei astfel de rotaţii interne rezultă atît din existenţa izomeriei de rotaţie a moleculelor cu legătură simplă (legătură σ) cît şi din alte proprietăţi fizico-chimice ale acestor molecule. Cercetările teoretice şi experimentale ale rotaţiei interne arată că ea nu este niciodată complet liberă; datorită existenţei unei anumite bariere de potenţial care separă diferite poziţii de echilibru ale părţilor moleculei în rotaţie, rotaţia internă este întotdeauna mai mult sau mai puţin frînată.

Calculul energiei de rotaţie internă arată că ea este cuantificată la fel ca şi energia de rotaţie a întregii molecule. De exemplu, în cazul unui rotator simetric, cum ar fi molecula CH_3OH, în ipoteza rotaţiei libere, se obţine, pentru energia de rotaţie internă, următoarea expresie:

$$E_{rot.int} = h \frac{A_1 A_2}{A} \cdot \left[k_1 - k \frac{A}{A_1} \right]^2 \qquad \text{IV.31}$$

unde k și k_1 sînt numere cuantice iar A, A_1 și A_2 sînt constante de rotație egale cu:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; \quad A_1 = \frac{h}{8\pi^2 I_a^{(1)}}; \quad A_2 = \frac{h}{8\pi^2 I_a^{(2)}} \qquad \text{IV.31a}$$

In aceste relații I_a este momentul de inerție al moleculei în raport cu axa ei, iar $I_a^{(1)}$ și $I_a^{(2)}$ sînt momentele de inerție ale unor părți ale moleculei care se rotesc, una față de cealaltă, în jurul aceleași axe.

Rotația liberă reprezintă un caz limită al rotației interne a moleculei. Un alt caz limită este rotația complet frînată, care, în esență, reprezintă vibrații de torsiune. Se poate arăta că prin creșterea înălțimii barierei de potențial, de la zero (rotație liberă) pînă la o valoare suficient de mare ce duce la frînarea totală a rotației, nivelele de rotație liberă (rel.IV.31) se transformă, treptat, în nivele de vibrație de torsiune.

IV.4. Interactiunea dintre miscarea electrpnică si cea de rotatie în cazul moleculei biatomice. Structura fină a termenilor de rotatie

Energia de rotație a moleculei biatomice este dată de:

$$E_{rot} = h B_v \, j(j+1)$$

numai în cazul cînd nu ținem seama de momentul cinetic de natură electronică, sau cînd acest moment cinetic este nul (exemple: stările Σ^1, stări cu $\Lambda > 0$ dar $\Omega = 0$).

In cazurile cînd momentul cinetic de natură electronică este diferit de zero, trebuie să ținem seama de interacțiunea dintre mișcarea electronică și cea de rotație. In cele ce urmează vom analiza principalele cazuri posibile de interacțiune dintre mișcarea electronică și cea de rotație. Aceste cazuri se deosebesc prin tipul de cuplaj al momentelor cinetice, electronic și de rotație. Clasificarea lor a fost dată de Hund și sînt numite de obicei cazuri Hund.

Cuplaj de tip Hund a: Acest tip de cuplaj se referă la stările cu $\Lambda > 0$ și poate fi ilustrat prin modelul vectorial prezentat în figura IV.5. In acest caz despicarea de multiplet, condiționată de interacțiunea spin-orbită, este mai mare decît intervalul între nivelele de rotație. Momentul unghiular orbital $\vec{L}$ efectuează o mișcare de precesie în jurul axei internucleare, proiecția cuantificată a acestui vector după axa respectivă fiind $\vec{\Lambda}$. Cîmpul magnetic generat de mișcarea orbitală a electronilor imprimă o mișcare de precesie momentului cinetic de spin $\vec{S}$ în jurul axei internucleare. Proiecția cuantificată a momentului de spin este $\vec{\Sigma}$. Componenta totală a momentului unghiular, electronic, după axa moleculei:

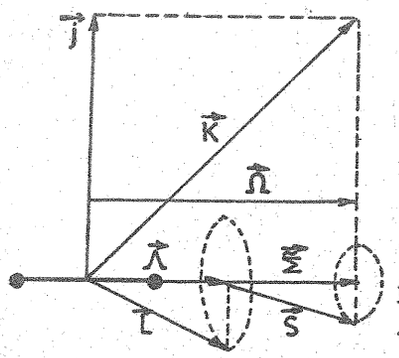


Fig.IV.5. Modelul vectorial pentru cuplajul de tip Hund a.

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma} \qquad \text{IV.32}$$

se conservă. Mărimea componentei momentului unghiular total du-

pă axă este $\Omega\hbar$ unde:

$$\Omega = |\Lambda + \tilde{\Sigma}| \qquad \text{IV.32 a}$$

şi are valori întregi sau semiîntregi, după cum numărul cuantic $\tilde{\Sigma}$ este întreg sau semiîntreg. Interacţiunea dintre momentul $\vec{\Omega}$ şi momentul de rotaţie pură, pe care-l notăm în cele ce urmează cu $\vec{j}$, duce la precesia lor în jurul momentului rezultant. Momentul cinetic electronic $\vec{\Omega}$, orientat după axa moleculei, se compune cu momentul cinetic de rotaţie $\vec{j}$, orientat perpendicular pe axa moleculei şi se obţine momentul cinetic total al moleculei

$$\vec{K} = \vec{\Omega} + \vec{j} \qquad \text{IV.33}$$

mărimea căruia este

$$|\vec{K}| = \sqrt{K(K+1)}\,\hbar \qquad \text{IV.33 a}$$

Pentru o stare electronică dată, numărul cuantic de rotaţie K poate lua valori începînd cu valoarea minimă Ω, cînd momentul de rotaţie este nul şi următoarele :

$$K = \Omega, \Omega+1, \Omega+2 \ldots \qquad \text{IV.33 b}$$

Energia de rotaţie în acest caz este :

$$E_{rot} = h B_v \left[K(K+1) - \Omega^2\right] \qquad \text{IV.34}$$

Din IV.34 rezultă că dacă $\Omega = 0$, aceasta se reduce la relaţia scrisă numai pentru rotaţie pură, iar numărul cuantic de rotaţie ia valorile :

$$K = j = 0, 1, 2, \ldots$$

Cuplajul spinului $\vec{S}$ cu axa, variază după natura moleculei şi depinde, în mod esenţial, de numărul de electroni. Distanţa energetică între componentele multipletului nu depăşeşte cîţiva cm^{-1} pentru molecule foarte uşoare şi poate atinge mai multe mii de cm^{-1} în cazul unor molecule grele. Dacă această distanţă este mare, valoarea lui B_v poate fi diferită pentru diferite componente ale multipletului. In figura IV 6a prezentăm,

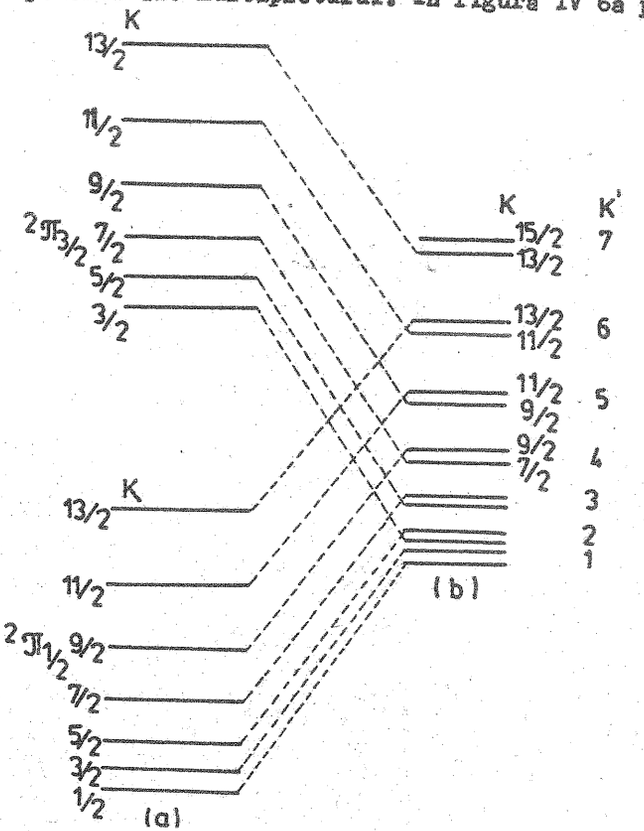


Fig.IV.6 Nivele de rotaţie corespunzătoare stării $^2\Pi$ (a-cuplaj de tip Hund a; b-cuplaj de tip Hund b).

schematic, nivelele de rotaţie ale unei stări $^2\Pi$ (cazul Hund a).

Cuplaj de tip Hund b. In cazul multor molecule cîmpul magnetic generat de electronii în mişcare orbitală, este atît de slab încît spinul rezultant $\vec{S}$ este foarte slab cuplat cu axa internucleară, deci vectorul $\vec{\Sigma}$ nu este definit. Astfel de stări care nu pot fi caracterizate prin numărul cuantic Ω, sînt considerate ca aparţinînd cazului Hund b. In acest caz despicarea de multiplet, condiţionată de interacţiunea spin-orbită, este mică în comparaţie cu distanţele dintre nivelele de rotaţie.

Cuplaj de tip Hund b prezintă şi stările cu $\Lambda = 0$, deoarece momentul magnetic orbital este nul iar spinul rezultant $\vec{S}$ nu este influenţat de cîmpul electric orientat după axa moleculei. Deci stările Σ aparţin totdeauna cazului Hund b. In acest caz proiecţia momentului orbital se compune cu momentul de rotaţie dînd momentul rezultant $\vec{K'}$ care apoi se compune cu momentul de spin $\vec{S}$ şi se obţine momentul total al moleculei $\vec{K}$. Acest tip de cuplaj este reprezentat intuitiv în figura IV.7. Momentul cinetic $\vec{K'}$ are mărimea

$$|\vec{K'}| = \sqrt{K'(K'+1)}\ .\ \hbar$$

iar numărul cuantic K' ia valorile :

$$K' = \Lambda,\ \Lambda+1,\ \Lambda+2,\ \ldots..$$

Pentru nivelele Σ, momentul $\vec{K'}$ reprezintă un moment de rotaţie pură şi numărul cuantic K' ia valorile :

$$K' = j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots.$$

Energia nivelelor, succesive, de rotaţie, în cazul moleculelor caracterizate prin cuplaj de tip Hund b, este dată, în

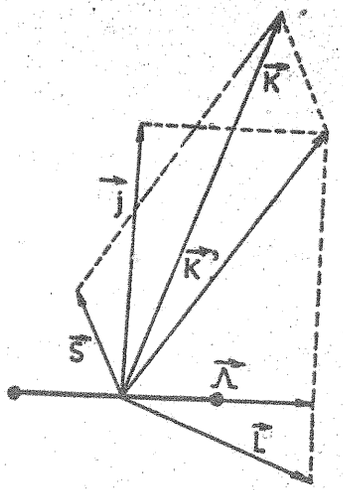


Fig.IV.7. Modelul vectorial pentru cuplajul de tip Hund b.

primă aproximaţie, de relaţia :

$$E_{rot} = h\,B_v\left[K'(K'+1) - \Lambda^2\right] \qquad \text{IV.35}$$

Intr-o aproximaţie superioară trebuie să se ţină seama de interacţiunea între vectorii $\vec{K'}$ şi $\vec{S}$, ambii efectuînd o mişcare de precesie în jurul momentului cinetic total, pe care-l notăm cu $\vec{K}$. Rezultă deci :

$$\vec{K} = \vec{K'} + \vec{S} \qquad \text{IV.36}$$

mărimea momentului cinetic $\vec{K}$ fiind

$$|\vec{K}| = \sqrt{K(K+1)}\ \hbar \qquad \text{IV.36a}$$

unde $K = K' + S,\ K' + S - 1\ \ldots.\ /K' - S/$ IV.36b

Cuplajul între spinul şi rotaţia nucleelor determină existenţa unui moment magnetic slab în direcţia lui $\vec{K'}$ şi astfel energia diferitelor stări posibile, caracterizate prin nu-

merele cuantice $K = K' + S, K' + S - 1 \ldots\ldots / K' - S /$, este puţin diferită. Deci nivelele de rotaţie care corespund unui anumit K' prezintă o structură fină de singlet, dublet, triplet ..... etc., după cum S = 0, 1/2, 1.....

In figura IV.6b prezentăm nivelele de rotaţie corespunzătoare stării electronice $^2\Pi$, admiţînd cuplaj de tip Hund b. Din această figură rezultă şi corelaţia dintre stările $^2\Pi$ aparţinînd cazurilor a şi b.

Experienţa arată că mărimea scindării de structură fină a nivelelor de rotaţie creşte odată cu creşterea lui K sau a lui K'. Acest fapt constituie o dovadă că scindarea menţionată trebuie să fie legată de interacţiunea dintre mişcarea electronilor şi rotaţia nucleelor. Aşa se explică şi faptul că în cazul termenilor $^1\Sigma$ nu se observă o astfel de scindare. In cazul acestor termeni, energia de rotaţie este dată de relaţia IV.11.

Tot din experienţă rezultă că termenul $^2\Sigma$ prezintă o scindare în două componente, $^3\Sigma$ - în trei componente, scindare a cărei mărime creşte cu numărul cuantic j (fig.IV.8).

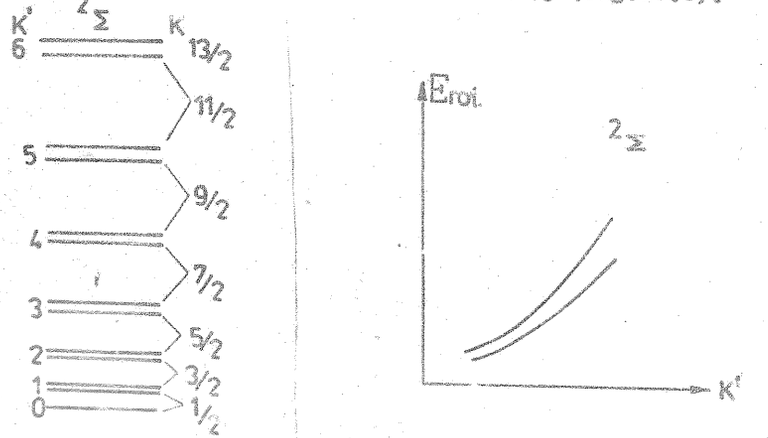


Fig.IV.8.Scindarea de structură fină a nivelelor de rotaţie corespunzătoare stării $^2\Sigma$.

In ultimele două cazuri menţionate, trebuie să se admită o interacţiune dintre vectorii $\vec{j}$ şi $\vec{S}$. Această interacţiune se poate interpreta prin faptul că în cîmpul magnetic, creat de rotaţia nucleelor, momentul magnetic de spin se orientează în $2S + 1$ moduri. Creşterea scindării cu creşterea numărului cuantic j se explică prin intensificarea interacţiunii magnetice a vectorilor $\vec{S}$ şi $\vec{j}$, condiţionată de creşterea cîmpului intramolecular cu rotaţia moleculei.

In mod analog se explică şi structura fină de singlet, dublet etc... în cazul termenilor cu $\Lambda > 0$. In acest caz însă intervine şi un alt tip de scindare. Experienţa arată că fiecare termen de rotaţie, independent de multiplicitatea lui, se scindează în două componente, iar mărimea scindării lui creşte cu creşterea lui K(sau K'). Independenţa caracterului scindării de multiplicitatea termenului este o dovadă că scindarea este condiţionată de interacţiunea dintre vectorii $\vec{\Lambda}$ şi $\vec{j}$ iar creşterea mărimii scindării cu creşterea lui K arată caracterul magnetic al interacţiunii.

Această scindare are următoarea explicaţie : După cum s-a menţionat în paragrafele precedente, termenii corespunzători valorilor $\Lambda > 0$ sînt dublu degeneraţi; valorilor Λ^+ şi Λ^- le corespund aceeaşi energie. La apariţia cîmpului magnetic intramolecular, condiţionat de rotaţia moleculei, fiecare termen ($\Lambda > 0$) se scindează în două componente (+ şi -). Acest tip de scindare a termenilor de rotaţie poartă denumirea de dedublare Λ (figura IV.9).

Precizăm că în cazul $\Omega = 0$ dedublarea nu se anulează pentru K = 0 deci cele două stări $\overline{\Pi}^+$ şi $\overline{\Pi}^-$ sînt uşor dedublate chiar în absenţa rotaţiei.

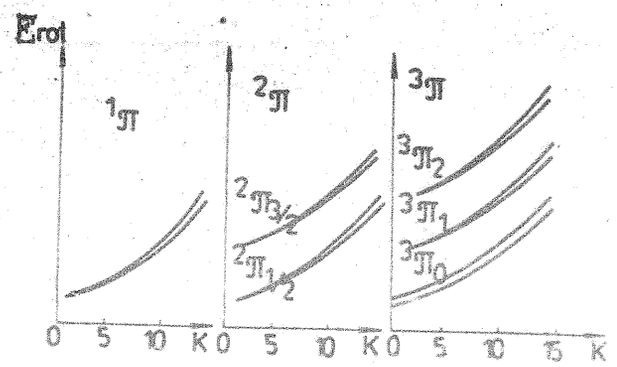


Fig.IV.9. Structura fină şi dedublarea Λ în cazul stărilor $^1\Pi$, $^2\Pi$, $^3\Pi$.

IV.5. Proprietăţi de simetrie ale termenilor de rotaţie

Aşa cum s-a arătat în capitolul II, o funcţie de undă, ψ, care-şi păstrează semnul la schimbarea semnului coordonatelor tuturor particulelor, se numeşte funcţie de undă pozitivă. Dacă ψ îşi schimbă semnul, ea se numeşte negativă. Termenii spectrali descrişi de o astfel de funcţie de undă se numesc pozitivi şi respectiv negativi. Funcţia de undă totală care descrie starea unei molecule,

$$\psi_t = \psi_{el} \cdot \psi_v \cdot \psi_{rot}$$

poate fi pozitivă sau negativă, semnul lui ψ_t depinzînd de comportarea celor trei factori ψ_{el}, ψ_v, ψ_{rot} faţă de transformarea de inversie. Funcţia de undă, de vibraţie, ψ_v, care se referă la nucleе, este totdeauna pozitivă deoarece ea depinde de valoarea absolută a diferenţei $r - r_e$; se pune problema doar pentru ψ_{el} şi ψ_{rot}. Să analizăm comportarea funcţiei de

undă ψ_{rot} faţă de această operaţie de simetrie (reflexie în origine - inversiune).

Inversiunea se realizează prin două operaţii ; o rotaţie cu un unghi π în jurul axei oz ($\varphi \rightarrow \varphi + \pi$) şi o oglindire în planul x o y ceea ce presupune schimbarea lui Θ în $(\pi - \Theta)$ (fig.IV.1o). La această transformare a coordonatelor nucleelor, funcţia de undă ψ_{rot} se comportă astfel; partea din funcţia de undă de rotaţie care-l conţine pe φ şi anume $e^{im\varphi}$, la rotaţia cu unghiul π devine :

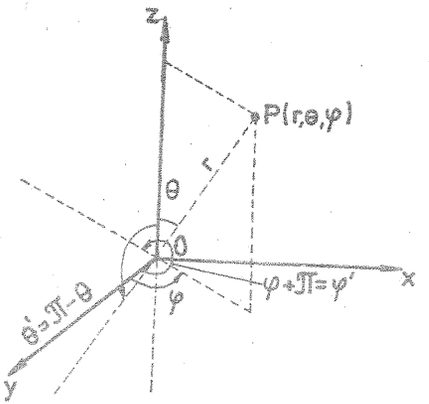


Fig.IV.1o. Operaţiile(rotaţie şi oglindire) prin care se realizează inversia

$$e^{im_j\varphi} = \begin{cases} e^{im_j\varphi} & \text{cînd } m_j = \text{par} \\ -e^{im_j} & \text{cînd } m_j = \text{impar} \end{cases} \qquad \text{IV.37}$$

Unghiul Θ este conţinut în polinomul asociat Legendre. Făcînd calculele, se găseşte :

$$P_j^{m_j}(x') = \begin{cases} P_j^{|m_j|}(x) & \text{cînd } m_j + j \text{ este par} \\ -P_j^{|m_j|}(x) & \text{cînd } m_j + j \text{ este impar} \end{cases} \qquad \text{IV.38}$$

unde $x = \cos\Theta$ iar $x' = \cos(\pi - \Theta) = -\cos\Theta = -x$.

Combinînd relaţiile IV.37 şi IV.38 constatăm că funcţia

$\psi_{rot}(\theta, \varphi)$ își păstrează semnul atunci cînd :

$$\begin{cases} j = \text{par} \\ m_j = \text{par} \\ m_j + j = \text{par} \end{cases} \qquad \begin{cases} j = \text{par} \\ m_j = \text{impar} \\ m_j + j = \text{impar} \end{cases} \qquad \text{IV.38 a}$$

Schimbarea semnului funcției ψ_{rot} se obține în cazul cînd:

$$\begin{cases} j = \text{impar} \\ m_j = \text{par} \\ m_j + j = \text{impar} \end{cases} \qquad \begin{cases} j = \text{impar} \\ m_j = \text{impar} \\ m_j + j = \text{par} \end{cases} \qquad \text{IV.38 b}$$

Prin urmare funcția ψ_{rot} este pozitivă pentru j par și negativă pentru j impar.

In majoritatea cazurilor, stările fundamentale ale moleculelor biatomice sînt stări Σ. In aceste aazuri, dacă ψ_{el} este pozitivă atunci semnul funcției totale ψ_t va fi dat de semnul lui ψ_{rot} iar aceasta este pozitivă sau negativă după cum j este par sau impar. Dacă în acelaşicaz ($\Lambda = 0$) ψ_{el} este negativă, semnul funcției de undă totale ψ_t va fi invers celui al funcției de undă ψ_{rot} (fig. IV.11)

j	Σ^+ $\psi_t = \psi_{el} \cdot \psi_v \cdot \psi_{rot}$				j	Σ^- $\psi_t = \psi_{el} \cdot \psi_v \cdot \psi_{rot}$			
4	+	+	+	+	4	-	-	+	+
3	-	+	+	-	3	+	-	+	-
2	+	+	+	+	2	-	-	+	+
1	-	+	+	-	1	+	-	+	-
0	+	+	+	+	0	-	-	+	+

Fig.IV.11

Dacă ținem seama de regula de selecție $\Delta j = \pm 1$, constatăm că tranzițiile de dipol electric (emisie și absorbție) nu pot avea loc decît între stări descrise de funcții de undă cu semn diferit.

$+ \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow - \quad$ și $\quad - \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow + \qquad$ IV.39

Cînd molecula biatomică este formată din nuclee identice (O_2, C_2, S_2, Se_2, etc) ea posedă și un plan de simetrie, perpendicular pe axa internucleară, care conține centrul de simetrie. Se poate pune deci problema proprietăților de simetrie ale funcțiilor de undă moleculare în legătură cu inversarea doar a nucleelor. In acest caz, dacă funcția ψ își păstrează semnul, spunem că este simetrică (ψ_s) iar dacă își schimbă semnul la această operație, spunem că ψ este antisimetrică (ψ_a). Deci pentru o moleculă în rotație se disting termeni de rotație simetrici (s) și antisimetrici (a). Cei simetrici sînt pozitivi și pari sau negativi și impari iar cei antisimetrici sînt pozitivi și impari sau negativi și pari. Astfel termenii de rotație corespunzători unui termen electronic dat sînt alternativ simetrici și antăsimetrici.

In cazul moleculelor cu nuclee identice, pe baza regulilor de selecție $+ \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow -$ și $g \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow u$ se obține încă o regulă de selecție și anume: termenii simetrici se pot combina numai cu cei simetrici iar cei antisimetrici numai cu antisimetrici :

$$s \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow s \quad ; \quad a \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\longrightarrow a \qquad \text{IV.4o}$$

Deoarece termenii de rotație ai moleculei sînt alternativ simetrici și antisimetrici, din regula de selecție IV.4o rezultă imposibilitatea combinării termenilor de rotație ai moleculelor cu nuclee identice. Deci molecule ca H^1H^1, $O^{16}O^{16}$, $Cl^{35}Cl^{35}$ etc. nu pot avea spectru de rotație; ele prezintă însă spectru Raman ($\Delta j = 0, \pm 2$).

IV.6. Influenţa spinului nuclear asupra structurii nivelelor de rotaţie ale moleculelor biatomice simetrice. Orto - şi parahidrogenul.

Pentru o mai bună caracterizare a termenilor de rotaţie ai moleculei trebuie să se ţină seama şi de funcţia de undă de spin nuclear ψ_I. Admiţînd separarea variabilelor în ecuaţia de undă, funcţia de undă totală a moleculei se poate prezenta sub forma :

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_{vibr} \cdot \psi_{rot} \cdot \psi_I = \psi_t \cdot \psi_I \qquad \text{IV.41}$$

unde ψ_t poate fi simetrică ($\psi_{t,s}$) sau antisimetrică ($\psi_{t,as}$). Cu aceste notaţii funcţia IV.41 se poate scrie în două moduri :

$$\psi = \psi_{t,s} \cdot \psi_I \quad ; \quad \psi = \psi_{t,as} \cdot \psi_I \qquad \text{IV.41.a}$$

Considerăm molecula de hidrogen (H_2), protonii avînd numărul cuantic de spin nuclear $I = 1/2$. Notăm cu α funcţia de spin pentru caracterizarea stării nucleului a cărui proiecţie a spinului este pozitivă ($m_I = 1/2$) şi funcţia de spin β pentru starea nucleului avînd proiecţia spinului negativă ($m_I = -1/2$). Vom avea următoarele patru funcţii de spin :

$$\begin{aligned} \psi_{I,as} &= \alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1) \\ \psi_{I,s} &= \alpha(1)\,\beta(2) + \alpha(2)\,\beta(1) \\ \psi_{I,s} &= \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \psi_{I,s} &= \beta(1)\,\beta(2) \end{aligned} \qquad \text{IV.42}$$

Prima funcţie îşi schimbă semnul la permutarea nucleelor, deci este antisimetrică ($I = 0$). Celelalte trei funcţii sînt simetrice ($I = 1$). Funcţia de undă totală va fi simetrică în cazul combinaţiilor $\psi_{t,s} \cdot \psi_{I,s}$ şi $\psi_{t,as} \cdot \psi_{I,as}$ şi antisimetrică în cazul combinaţiilor $\psi_{t,s} \cdot \psi_{I,as}$ şi $\psi_{t,as} \cdot \psi_{I,s}$. Deoarece sînt posibile numai stările moleculei care sînt descrise de funcţii de undă totale antisimetrice, primele două combinaţii se elimină şi rămîn doar combinaţiile $\psi_{t,s} \cdot \psi_{I,as}$ şi $\psi_{t,as} \cdot \psi_{I,s}$. In acest caz combinaţia $\psi_{t,s} \cdot \psi_{I,as}$ corespunde termenilor de rotaţie ai moleculei cu valorile pare ale lui j, care sînt termeni simetrici, iar combinaţia $\psi_{t,as} \cdot \psi_{I,s}$ corespunde termenilor cu valori impare ale lui j (termeni antisimetrici). Rezultă deci că sînt posibile următoarele două stări:

$I = 0$; $j = 0, 2, 4, 6, \ldots$; pondere statistică $= 2j + 1$

$I = 1$; $j = 1, 3, 5, 7, \ldots$; pondere statistică $= (2I+1)(2j+1) = 3(2j+1)$

Termenii de rotaţie, în acest caz, vor avea ponderea statistică alternativ egală cu 1 şi 3.

Termenii care au o pondere statistică mai mare (termenii antisimetrici ai moleculei H_2) se numesc termeni orto iar termenii cu o pondere statistică mai mică (termenii simetrici ai moleculei H_2) se numesc termeni para. Orto şi parahidrogenul se deosebesc printr-o serie de proprietăţi fizice cum ar fi, de exemplu, capacităţile calorice mult diferite la temperaturi joase. Variaţiile de orto şi parahidrogen se manifestă şi în alternarea specifică a intensităţii liniilor spectrale. Datorită ponderilor statistice diferite ale stărilor de rotaţie simetrice şi antisimetrice, liniile ortohidrogenului sînt de trei ori mai intense decît liniile parahidrogenului.

La moleculele biatomice ale altor elemente, ale căror atomi au numărul cuantic de spin nuclear I, raportul ponderilor stărilor antisimetrice şi simetrice este $I/I + 1$.

Alternarea specifică a intensităţii liniilor spectrale furnizează una din cele mai precise metode pentru determinarea spinului nuclear.

IV.7. Determinarea momentelor de inerţie şi a distanţelor internucleare din spectrele de rotaţie.

Spectrele de rotaţie ale moleculelor permit determinarea unor importanţi parametri de structură moleculară cum ar fi distanţele internucleare şi unghiurile de valenţă, furnizează informaţii valoroase privind natura legăturii chimice, polaritatea legăturilor, gradul de hibridizare etc.
Deosebit de important este faptul că pe baza constantelor de rotaţie, care se obţin experimental, se pot determina dimensiunile şi forma moleculelor. Pentru moleculele cele mai simple se pot găsi toţi parametrii configuraţiei normale a moleculei. Cazul cel mai simplu îl constituie moleculele liniare din care fac parte toate moleculele biatomice, multe molecule triatomice, de exemplu CO_2, CS_2, HCN, N_2O precum şi unele molecule formate dintr-un număr mai mare de atomi cum ar fi C_2H_2, C_2N_2, C_4H_2 etc. Pentru aceste molecule, nucleele sînt dispuse pe o singură dreaptă şi configuraţia de echilibru este determinată doar prin cunoaşterea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini.

Pentru moleculele biatomice, de exemplu, determinînd din spectre valoarea constantei de rotaţie

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_e}$$

se determină momentul de inerţie:

$$I_e = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_e^2$$

şi de aici se determină, cu foarte mare precizie, distanţa dintre nuclee, r_e. Masele atomilor m_1 şi m_2 se consideră cunoscute.

La fel de simplu se determină distanţele intermoleculare în cazul moleculelor triatomice, simetrice, liniare, cum ar fi CO_2, CS_2 etc. La acestea, momentul de inerţie se poate exprima prin formula:

$$I_e = 2 m r_o^2$$

în care m este masa fiecăruia din atomii externi iar r_o este distanţa lor faţă de atomul central.

In cazul moleculelor triatomice, neliniare, de tip XY_2 (H_2O, SO_2, SH_2), din valorile constantelor de rotaţie A, B şi C, se găsesc momentele de inerţie I_a şi I_b ($I_c = I_a + I_b$) şi din acestea se calculează distanţa X-Y şi unghiul Y-X-Y. Astfel, între momentele principale de inerţie I_a, I_b şi I_c şi distanţele r_1 şi r_2 (r_1 este distanţa dintre atomii identici şi r_2 - distanţa dintre atomii diferiţi) au loc următoarele relaţii:

$$I_a = \frac{m}{2} r_1^2$$

$$I_b = \frac{2 m \cdot m_x}{2 m + m_x} \left[r_2^2 - \left(\frac{r_1}{2}\right)^2 \right] \qquad \text{IV.43}$$

$$I_c = I_a + I_b$$

Cu m s-a notat masa fiecăruia din atomii identici iar cu m_x -

masa celui de al treilea atom. Avem deci două ecuaţii independente pentru determinarea necunoscutelor r_1 şi r_2. De exemplu, pentru molecula SO_2 (fig. IV.12), din studiul spectrului de absorbţie în microunde se obţin valorile constantelor de rotaţie (în starea de vibraţie zero):

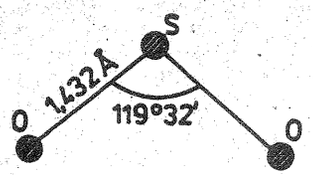


Fig.IV.12.Lungimea legăturilor şi unghiul de valenţă pentru molecula SO_2

A = 60778,79 MHz ;

B = 10318,10 MHz ;

C = 8799,96 MHz.

De aici se calculează valorile momentelor de inerţie şi din acestea, valorile distanţelor S-O precum şi valoarea unghiului O-S-O.

$$r_{SO} = 1{,}432 \text{ Å} , \quad \alpha_{OSO} = 119^{\circ}32'$$

In cazul moleculelor simetrice de formă tetraedrică (CH_4, CCl_4, etc.)momentele principale de inerţie se pot exprima prin următoarele formule:

$$I_a = I_b = \frac{m}{2} r_1^2$$

$$I_c = m r_1^2 \qquad \text{IV.44}$$

în care r_1 este distanţa dintre atomii extremi. Distanţele dintre atomul extrem şi centru, adică distanţa dintre vîrful şi centrul tetraedrului, este egală cu:

$$r_2 = \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot r_1 \qquad \text{IV.44a}$$

In cazurile examinate mai sus, numărul distanţelor internucleare r_i necunoscute a fost egal cu numărul momentelor de inerţie independente ale moleculei, din care se puteau determina mărimile r_i . In cazul mai general al moleculelor triatomice asimetrice, de formă liniară (COS, HCN etc), al moleculelor tetraatomice liniare (C_2H_2, C_2N_2, etc) precum şi al moleculelor mai complexe, cele trei constante A,B,C nu sînt suficiente pentru determinarea tuturor parametrilor configuraţiei de echilibru. Numărul mărimilor determinate experimental poate fi mărit, studiind molecule izotopice care au aceeaşi configuraţie de echilibru însă o altă distribuţie a maselor.

Pentru exemplificare, vom examina molecula liniară de oxisulfură de carbon (SCO). In acest caz avem de determinat două distanţe şi anume r_{SC} şi r_{CO} iar unica constantă de rotaţie determinată din spectru, ne furnizează un singur moment de inerţie

$$I_b = \frac{h}{8 \pi^2 B}$$

Dar momentul de inerţie pentru o moleculă liniară se poate scrie sub forma:

$$I_b = \sum_i m_i r_i^2 - \frac{1}{M}\left(\sum_i m_i r_i\right)^2 \qquad \text{IV.45}$$

unde $M = \sum_i m_i$ iar r_i reprezintă coordonata nucleului i în lungul axei internucleare, în raport cu originea aleasă arbitrar, Dacă originea se află în centrul de masă, termenul al doilea din relaţia IV.45 se anulează. De exemplu în cazul moleculei CO_2 centrul de masă al moleculei se află în nucleul de carbon. Cunoscînd momentul de inerţie prin intermediul constantei de rotaţie B, se determină distanţa C-O pentru care se gă-

este valoarea 1,16 Å.

In cazul moleculei liniare SCO se obţine, dacă se alege drept origine nucleul de carbon, expresia:

$$I_b = m_S \cdot r_{SC}^2 + m_O \cdot r_{CO}^2 - \frac{(m_S r_{SC} - m_O r_{CO})^2}{m_S + m_C + m_O} \qquad \text{IV.46}$$

Din această relaţie nu se pot obţine, explicit, cele două distanţe internucleare, r_{CO} şi r_{CS}. Pentru a rezolva această problemă se folosesc spectrele de microunde ale moleculelor care conţin izotopi diferiţi ai atomilor respectivi, presupunînd că lungimea legăturilor este aceeaşi, indiferent de izotopii care formează legătura. Datorită identităţii proprietăţilor chimice ale tuturor izotopilor aceluiaşi element, distanţele internucleare trebuie să fie şi ele identice. In felul acesta, avînd două valori pentru momentul de inerţie I_b, se obţine un sistem de ecuaţii, din rezolvarea căruia se determină cele două distanţe internucleare. Sensibilitatea aparaturii spectrale în domeniul microundelor este suficient de bună pentru a se obţine rezultatele dorite la utilizarea amestecurilor de molecule izotopice în abundenţa naturală a izotopilor. In cazul oxisulfurii de carbon (SCO) cele două valori ale momentului de inerţie, obţinute experimental sînt:

$$I_b = 137{,}90 \cdot 10^{-47}\ \text{kg.m}^2 \text{ pentru } {}^{16}O\,{}^{12}C\,{}^{32}S$$

$$I_b = 147{,}03 \cdot 10^{-47}\ \text{kg.m}^2 \text{ pentru } {}^{18}O\,{}^{12}C\,{}^{32}S$$

Acestea conduc la următoarele valori pentru distanţele internucleare:

$$r_{CO} = 1{,}1637\ \text{Å}$$

$$r_{CS} = 1{,}5584\ \text{Å}$$

Pe această cale s-au determinat distanţele internucleare la un număr mare de molecule poliatomice liniare. In tabelul IV.1 prezentăm distanţele internucleare la unele molecule poliatomice liniare.

Tabel IV.1

Molecula	Simbol	Legătura chimică	Distanţa internucleară (Å)
Bioxid de carbon	CO_2	C–O	1,16
Sulfură de carbon	CS_2	C–S	1,54
Acid cianhidric	HCN	C–H	1,06
		C–N	1,15
Protoxid de azot	N_2O	N–N	1,12
		N–O	1,19
Dician	C_2N_2	C–N	1,16
Acetilena	C_2H_2	C–H	1,06
		C–C	1,20

La moleculele de tip rotator simetric problema determinării distanţelor internucleare şi a unghiurilor dintre legăturile chimice, se pune ca şi în cazul moleculelor liniare Si în acest caz se folosesc molecule substituite izotopic pentru a se putea determina experimental un număr de momente de inerţie egal cu parametrii de structură care definesc molecula dată. In cazul moleculei PCl_3, de exemplu, care prezintă o configuraţie spaţială pirsmidală, este necesar să se determine distanţa internucleară P–Cl şi unghiul Cl–P–Cl. In acest scop au fost utilizate moleculele ${}^{31}P\,{}^{35}Cl$ şi ${}^{31}P\,{}^{37}Cl$ şi s-au obţinut valorile:

$$r_{P-Cl} = 2{,}004\ \text{Å} \pm 0{,}003\ \text{Å}$$

$$\sphericalangle Cl-P-Cl = 99^{\circ}56' \pm 20'$$

Momentele de inerţie determinate experimental n-au fost corectate pentru nerigiditatea determinată de vibraţia nucleelor în moleculă. Deci în rezultatele menţionate mai sus s-a pus în evidenţă limita de precizie datorită vibraţiei reziduale.

După cum s-a amintit în paragrafele precedente, spectre de rotaţie se obţin în cazul moleculelor care au moment dipolar. In prezenţa unui cîmp electric exterior, din cauza interacţiunii dintre momentul dipolar şi cîmp, fiecare nivel de rotaţie se scindează în $2j + 1$ nivele şi în consecinţă, liniile de rotaţie se scindează în mai multe componente (efect Stark). Din valoarea acestei scindări se poate calcula momentul dipolar al moleculei. Această metodă de determinare a momentului de dipol prezintă o serie de avantaje faţă de alte metode folosite în acest scop.

Liniile de rotaţie mai pot prezenta despicări sub acţiunea cîmpurilor magnetice exterioare (efect Zeeman) cît şi sub influenţa momentelor nucleare (structură hiperfină). Din aceste despicări se pot determina momentele magnetice ale moleculelor, momente de cuadrupol, spin nuclear etc. Asupra acestor probleme vom reveni în paragrafele următoare.

V. MISCAREA DE VIBRATIE. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE STRUCTURA MOLECULARA DIN SPECTRELE DE VIBRATIE.

V.1. Nivelele de vibratie ale moleculei biatomice si curbe de potential.

Vibraţia moleculei biatomice constă în variaţia periodică a distanţei internucleare, care nu modifică energia electronică a moleculei. Faţă de mişcarea nucleelor, energia E(r) care depinde de distanţa dintre nuclee şi are o anumită valoare pentru fiecare distanţă r, joacă rol de energie potenţială. Variaţia energiei E(r) în funcţie de variaţia distanţei dintre nuclee, este reprezentată în fig.V.1.

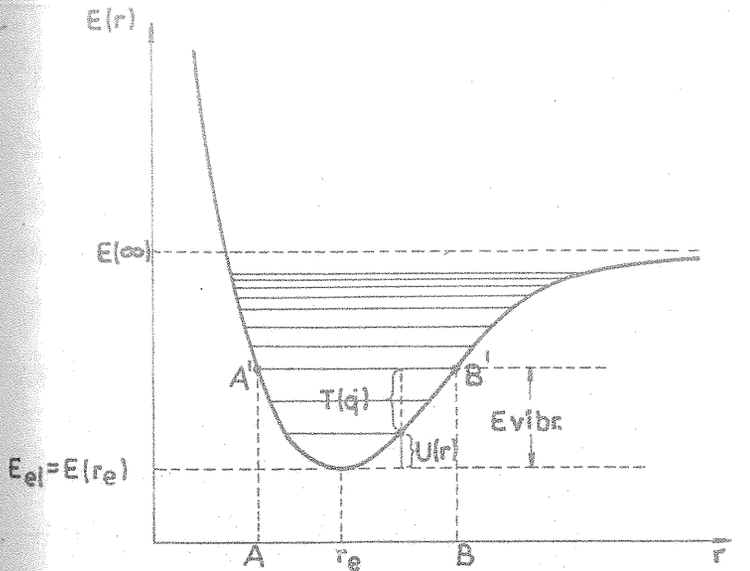


Fig.V.1. Curba energiei potenţiale pentru o stare electronică stabilă a moleculei biatomice.

Cînd $r \longrightarrow \infty$ se obţin doi atomi, suma energiilor lor electronice fiind $E(\infty)$, iar cînd $r \longrightarrow 0$, $E(r)$ tinde către

infinit din cauza respingerii coulombiene dintre cele două nuclee. Molecula este stabilă numai dacă există o valoare a distanţei internucleare $0 < r < \infty$ pentru care E(r) prezintă un minim.

Distanţa r_e dintre nuclee, pentru care energia electronică are un minim $E(r_e)$, reprezintă distanţa de echilibru.

Mişcarea nucleelor, în cazul unor abateri mici a distanţei r faţă de valoarea de echilibru r_e, este o mişcare de vibraţie armonică. Acest lucru rezultă din următorul raţionament. In apropierea minimului, funcţia E(r) se poate dezvolta în serie după puterile diferenţei $(r - r_e)$:

$$E(r) = E(r_e) + \left[\frac{dE(r)}{dr}\right]_{r=r_e} \cdot (r-r_e) + \frac{1}{2!}\left[\frac{d^2E(r)}{dr^2}\right]_{r=r_e} \cdot (r-r_e)^2 +$$

$$+ \frac{1}{3!}\left[\frac{d^3E(r)}{dr^3}\right]_{r=r_e} \cdot (r-r_e)^3 + \ldots \qquad V.1$$

In cazul vibraţiilor mici, ne putem limita la primii trei termeni ai dezvoltării. Deoarece funcţia E(r) prezintă un minim pentru $r = r_e$, rezultă că :

$$\left[\frac{dE(r)}{dr}\right]_{r=r_e} = 0 \qquad V.2$$

In aceste condiţii, ecuaţia V.1 devine :

$$E(r) = E(r_e) + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \qquad V.3$$

unde s-a folosit notaţia :

$$k = \left[\frac{d^2E(r)}{dr^2}\right]_{r=r_e} \qquad V.4.$$

Relaţia V.3 o mai putem scrie sub forma:

$$E(r) - E(r_e) = \frac{1}{2} kq^2 \qquad V.5$$

unde $q = r - r_e$, iar k - este constanta cvasielastică. Această expresie joacă rolul energiei potenţiale, U(q), pentru mişcarea de vibraţie a nucleelor,

$$U(q) = \frac{1}{2} k q^2 \qquad V.5 \text{ bis}$$

Forţa de interacţiune a atomilor se poate scrie sub forma:

$$f = -\frac{\partial U}{\partial r} = \left[\frac{\partial^2 E(r)}{\partial r^2}\right]_{r=r_e} \cdot (r-r_e) \qquad V.6$$

sau încă

$$f = -k (r - r_e) \qquad V.7$$

Deci este o forţă cvasielastică.

Substituim această forţă în ecuaţia de mişcare ($\vec{f} = \mu \vec{r}$) şi obţinem:

$$\mu \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -k(r-r_e) \qquad V.8$$

unde μ este masa redusă a sistemului considerat.

Soluţia ecuaţiei V.8 o putem lua de forma (vibraţii mici)

$$r = r_e + a \sin 2\pi \nu_0 t \qquad V.9$$

unde a este amplitudinea, deci q_{max} într-un caz dat.

Pentru frecvenţa vibraţiilor obţinem următoarea expresie:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{V.10}$$

Energia cinetică de mişcare relativă a nucleelor, legată de variaţia distanţei dintre ele, este:

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\mu\,\dot{q}^2 \qquad \text{V.11}$$

Formulele V.5 şi V.11 reprezintă expresiile pentru energia cinetică şi energia potenţială a unui oscilator armonic cu frecvenţa dată de relaţia V.10.Curba

$$U(q) = E(r) - E(r_e) = \frac{1}{2}\,kq^2$$

care exprimă dependenţa energiei electronice a unei molecule biatomice, de distanţa dintre nuclee, este frecvent denumită curba energiei potenţiale (fig.V.1).

Pentru distanţa de echilibru dintre nuclee, energia de vibraţie este zero (V.5) iar energia moleculei este determinată de energia electronică

$$E(r_e) = E_{el}$$

In cazul cînd molecula vibrează, la această energie se adaugă energia de vibraţie E_v corespunzătoare unui nivel de vibraţie anumit, situat mai sus decît E_{el}, egală cu suma dintre energia cinetică de mişcare a nucleelor de-a lungul axei moleculei $T(\dot{q})$ şi energia potenţială U(q) (fig.V.1).

Din figura V.1 rezultă clar conservarea energiei mecanice în procesul de vibraţie a moleculelor. Pentru o stare electronică dată şi o stare de vibraţie dată, energia totală de vibraţie E_v este constantă iar energia potenţială de vibraţie şi energia cinetică de vibraţie variază, transformîndu-

se una în alta. In momentul în care nucleele se află la distanţa r_e unul de altul (minimul curbei), energia cinetică este maximă iar energia potenţială este zero. Pe măsură ce distanţa între cele două nuclee se micşorează sau se măreşte în raport cu r_e, are loc o transformare a energiei cinetice în energie potenţială. Cînd distanţe între nuclee $(r-r_e)$ atinge valoarea minimă sau maximă (punctele A şi B), corespunzătoare stării de vibraţie E_v (nivelul A'B'), energia cinetică este zero iar energia potenţială este maximă.

Expresia energiei de vibraţie a unei molecule care este o mărime cuantificată, poate fi determinată din rezolvarea ecuaţiei de undă care descrie mişcarea de vibraţie a moleculei. In cazul simplu, al moleculei biatomice, în ipoteza separării variabilelor, ecuaţia de undă pentru mişcarea de vibraţie are forma:

$$\frac{d^2\psi(q)}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E_v - U(q)\right]\psi(q) = 0 \qquad \text{V.12}$$

$\psi(q)$ este funcţia de undă care descrie starea de vibraţie a moleculei. Soluţia acestei ecuaţii depinde de forma energiei U(q). Dacă considerăm că molecula se comportă ca un oscilator armonic liniar, atunci

$$U(q) = \frac{1}{2}\,k(r-r_e)^2 = \frac{1}{2}\,k\,q^2$$

iar energia de vibraţie este dată de expresia[*]

---

[*] A se vedea cursul de mecanică cuantică

$$E_v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot (v + 1/2) = h\,\nu_0(v+1/2) \qquad V.13$$

unde ν_0 este frecvenţa de vibraţie proprie a moleculei. Numărul v care poate avea valorile 0,1,2,..... se numeşte număr cuantic de vibraţie. Energia minimă de vibraţie a moleculei biatomice este

$$E_{v,0} = \frac{h\,\nu_0}{2} \qquad (V.14)$$

Funcţia de undă care descrie starea de vibraţie a moleculei (soluţia ecuaţiei V.12) este:

$$\psi_v(\xi) = N_v \cdot H_v(\xi) \cdot e^{-\xi^2/2} \qquad V.15$$

unde $\xi = 2\sqrt{\beta}$ cu $\beta = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$, $H_v(\xi)$ sînt polinoamele lui Hermite iar N_v este un factor de normare.

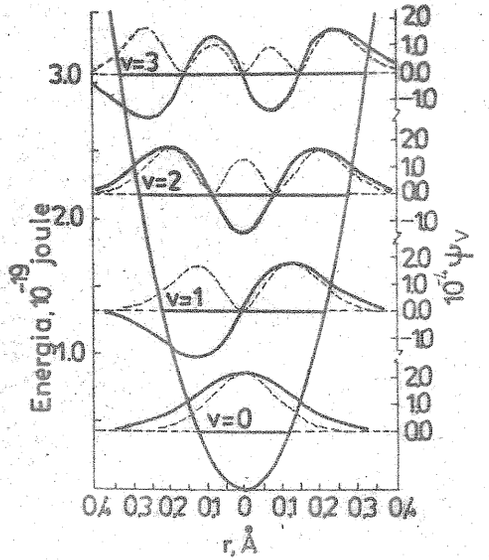


Fig.V.2.Funcţia de potenţial parabolică U(r),funcţiile proprii(curbe pline)şi densitatea de probabilitate(curbe punctate)ale unui oscilator armonic ptr.v=0,1,2,3

In figura V.2 sînt reprezentate funcţia de potenţial parabolică U(r), funcţiile de undă pentru v = 0,1,2,3 (curbe pline) reprezentînd soluţiile ecuaţiei de undă în cazul oscilatorului armonic, produsul $\psi_v \cdot \psi_v^* = \psi_v^2$ care determină probabilitatea prezenţei atomilor la distanţa r unul de altul (curbe punctate) precum şi nivelele de vibraţie corespunzătoare numerelor cuantice v = 0,1,2,3. Valorile numerice corespund oscilaţiilor armonice ale moleculei de hidrogen. Se observă că nivelele de energie sînt echidistante. Pentru starea fundamentală, există un singur maxim al probabilităţii, iar pentru stările excitate se obţin o serie de maxime, probabilitatea maximă obţinîndu-se în apropierea punctelor de întoarcere, corespunzătoare mişcării clasice, adică punctelor în care viteza relativă de mişcare a atomilor, în cazul oscilatorului clasic, se anulează şi îşi schimbă semnul. Cu cît v este mai mare, cu atît caracterul general al distribuţiei, conform mecanicii cuantice, a probabilităţii ca funcţie de coordonata de vibraţie, se apropie tot mai mult de distribuţia corespunzătoare ce se obţine pe baza teoriei clasice.

O proprietate importantă a funcţiilor de undă ale oscilatorului armonic constă în comportarea lor faţă de modificarea semnului coordonatei de vibraţie q, aşa cum rezultă,intuitiv, şi din figura V.2 (curbele pline). La inversarea semnului coordonatei q, funcţiile cu v par rămîn neschimbate, iar funcţiile cu v impar îşi inversează semnul.Deci:

pentru v = 0,2,4..... $\psi_v(q) = \psi_v(-q)$

pentru V = 1,3,5..... $\psi_v(q) = -\psi_v(-q)$

Această comportare rezultă din faptul că factorul $\exp(-\xi^2/2)$ nu se schimbă la înlocuirea lui q prin - q, iar semnul polinoamelor lui Hermite se păstrează sau se schimbă după cum v este par sau impar (v par- puteri pare ale coordonatei - se păstrează semnul ; v impar - puteri impare ale coordonatei - se schimbă semnul).

Din relaţia V.13 care dă energia de vibraţie a moleculei biatomice, considerată ca oscilator armonic, rezultă că nivelele de vibraţie sînt echidistante iar pentru v = 0 energia moleculei nu este nulă. Aceasta înseamnă că mişcarea nu încetează nici la zero absolut.

V.2. Spectre de vibraţie

După cum s-a arătat în capitolul precedent, tranziţiile de vibraţie sau vibraţie-rotaţie, cu emisie sau absorbţie de fotoni, sînt posibile numai dacă tranziţia este însoţită de variaţia unui moment dipolar. Din această cauză moleculele biatomice homonucleare nu dau asemenea spectre. Astfel de spectre dau numai moleculele heteronucleare care posedă moment de dipol electric. Totuşi, datorită existenţei unor momente electrice de ordin superior, în moleculele biatomice, homonucleare, pot avea loc, dar cu o probabilitate mică, tranziţii optice de vibraţie-rotaţie. La presiuni mari, din cauza ciocnirilor frecvente, se perturbă simetria moleculei. In aceste condiţii se observă benzile de absorbţie $v=0 \longrightarrow v' = 1$ pentru molecule homonucleare ca H_2, N_2, O_2 etc.

Regula de selecţie pentru tranziţiile între nivelele de vibraţie ale unui oscilator armonic este

$$\Delta v = \pm 1$$

de unde rezultă:

$$\nu_v = \nu_0 \left[(v' + \tfrac{1}{2}) - (v + \tfrac{1}{2}) \right] = \nu_0$$

adică frecvenţa radiaţiei este egală cu frecvenţa de vibraţie a oscilatorului armonic. Rezultă, de asemenea, că toate tranziţiile vor da o singură frecvenţă. In realitate se observă că, în afară de radiaţia de frecvenţă ν_0, mai există o serie de linii, aproximativ armonice ale lui ν_0, ($2\nu_0$, $3\nu_0$, $4\nu_0$ .....), mult mai slabe, fapt ce arată că există şi tranziţii cu:

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4 \ldots\ldots$$

Acest ansamblu de linii constituie spectrul de "vibraţie pură".

In ipoteza că molecula în vibraţie s-ar comporta ca un oscilator armonic, nivelele de energie ar fi echidistante (fig.V.2) iar diferenţa între frecvenţele a două linii spectrale alăturate ar rămîne constantă. Experimental, se observă o convergenţă a liniilor, cu $\Delta v > \pm 1$, spre o limită. Ele sînt date de o relaţie empirică:

$$\nu_v = a\, v - b\, v^2 \qquad \text{V.16}$$

cu $a \gg b$.

Neconcordanţa între teoria simplă, a oscilatorului armonic şi rezultatele experimentale, este o dovadă că moleculele nu se comportă ca oscilatori armonici decît în primă aproximaţie.

O expresie mai precisă pentru energia de vibraţie a moleculei biatomice se obţine prin substituirea, în ecuaţia de undă, a funcţiei lui Morse:

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha (r - r_e)} \right]^2 \qquad \text{V.17}$$

în care α este o constantă pentru o stare moleculară electronică dată, iar D_e este energia de disociere a moleculei,

$$\lim_{r \to \infty} U(r) = D_e \qquad V.18$$

Substituind în ecuaţia de undă, funcţia lui Morse (V.17) şi rezolvînd această ecuaţie, se obţine, pentru energia de vibraţie, expresia:

$$E_{vibr} = h\,\nu_e\,(v + 1/2) - h\,\nu_e \cdot \chi_e (v+1/2)^2 \qquad V.19$$

unde

$$\chi_e = \frac{h\,\nu_e}{4D_e} \qquad V.20$$

Frecvenţa de oscilaţie proprie a moleculei o notăm cu ν_e deoarece energia de disociere, D_e, o definim în raport cu minimul curbei de energie potenţială r_e. Constanta χ_e care intervine în termenul al doilea, exprimă nearmonicitatea mişcării de vibraţie şi se numeşte constantă sau factor de nearmonicitate. Valoarea acestei constante nu depăşeşte cîteva sutimi. Valoarea cea mai mare corespunde moleculei de hidrogen şi unor hidruri. Pentru molecula de H_2, de exemplu, constanta de nearmonicitate este $\chi_e = 0{,}0285$.

După cum se vede din expresia V.19, nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic nu sînt echidistante; ele se apropie tot mai mult odată cu creşterea numărului cuantic v după cum rezultă din relaţia de mai jos:

$$\Delta E_{v,v+1} = E_{v+1} - E_v = h\,\nu_e \left[1 - 2\,\chi_e (v+1)\right] \qquad V.21$$

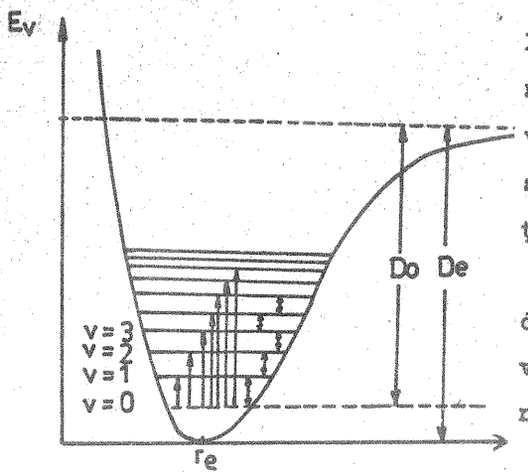


Fig.V.3. Curba de potenţial pentru oscilatorul anarmonic, nivele de vibraţie precum şi unele tranziţii între nivelele de vibraţie.

Pentru un oscilator anarmonic sînt posibile orice valori ale lui Δv deci sînt admise orice combinaţii $v \longleftrightarrow v'$ (fig.V.3).

Teoretic, descreşterea distanţei dintre nivelele vecine apare ca fiind liniară. In realitate $\Delta E_{v,v+1}$ nu variază totreauna riguros liniar cu v, cauza fiind abaterea funcţiei lui Morse faţă de curba reală.

In cazul tranziţiilor $v = 0 \longrightarrow v = 1$, $v = 1 \longrightarrow v = 2$, $v = 2 \longrightarrow v = 3$ etc., se obţin frecvenţele $\nu_e(1-2\chi_e)$, $\nu_e(1-4\chi_e)$, $\nu_e(1-6\chi_e)$, ... Ele nu coincid şi descresc ca mărime. In cazul tranziţiilor $v = 0 \longrightarrow v = 1$, $v = 0 \longrightarrow v = 2$, $v = 0 \longrightarrow v = 3$, $v = 0 \longrightarrow v = 4$ etc. se obţin frecvenţele:

$$\nu_e(1 - 2\chi_e),\ 2\,\nu_e(1-3\chi_e),\ 3\,\nu_e(1-4\chi_e) \text{ etc.}$$

Se observă că "armonicele" nu reprezintă strict dublul, triplul etc. frecvenţei fundamentale ci, din ele, se scade un termen tot mai mare; liniile converg spre o limită cum rezultă şi din figura V.3.

Tranziţiile de pe nivelul fundamental de vibraţie, $v = 0$, pe diverse nivele excitate v, ale moleculei, constituie spectrul de absorbţie al moleculei, situat în infraroşu. Frecvenţele corespunzătoare sînt date de relaţia:

$$\nu_v = \nu_e(v+1/2) - \chi_e \nu_e(v+1/2)^2 - \frac{\nu_e}{2} + \frac{\nu_e \chi_e}{4}$$

sau

$$\nu_v = (\nu_e - \nu_e \chi_e) v - \nu_e \chi_e v^2 \qquad V.22$$

Această relaţie concordă cu relaţia empirică V.16 care verifică bine datele experimentale.

V.3. Energia de disociere

Un interes deosebit îl prezintă extrapolarea relaţiei V.19 spre limita de disociere, corespunzătoare convergerii nivelelor de vibraţie, adică anulării diferenţei V.21. Notăm cu v_m numărul cuantic de vibraţie (considerat maxim) şi obţinem:

$$h\nu_e\left[1 - 2\chi_e(v_m + 1)\right] = 0$$

$$v_m = \frac{1}{2\chi_e} - 1 \qquad V.23$$

Inlocuind pe v_m în relaţia V.19 şi folosind V.2o, obţinem pentru energia de vibraţie maximă a moleculei biatomice, expresia

$$E_{v.max} = \frac{h\nu_e}{4\chi_e}\left[1 - \chi_e^2\right] = D_e\left[1 - \chi_e^2\right] \qquad V.24$$

Ţinînd seama de faptul că $\chi_e \ll 1$, expresia V.24 se poate aproxima

$$E_{v.max} = \frac{h}{4}\frac{\nu_e}{\chi_e} = D_e \qquad V.25$$

Din această relaţie rezultă că energia de vibraţie a moleculei biatomice nu poate depăşi energia ei de disociere.

In relaţia V.24 intervine energia de disociere D_e considerată de la energia $E_v = o$, deci începînd de la minimul curbei de energie potenţială. Energia de disociere reală D_o trebuie definită în raport cu nivelul v = o căruia îi corespunde energia:

$$E_o = \frac{h\nu_e}{2} - \frac{h\nu_e\chi_e}{4}$$

sau

$$E_o = \frac{h\nu_e}{2}\left(1 - \frac{\chi_e}{2}\right) \qquad V.26$$

Ţinînd seama de V.26, energia de disociere faţă de nivelul v = 0, este

$$D_o = D_e - E_o = D_e - \frac{h\nu_e}{2}\left(1 - \frac{h\chi_e}{2}\right) \qquad V.27$$

Energiile D_o şi D_e sînt indicate în figura V.4 .Diferenţa între aceste două energii este destul de mică (pentru molecula H_2, diferenţa lor reprezintă 0,270 eV, iar pentru alte molecule este mult mai mică) dar, în cazul unor determinări precise ale energiei de disociere, ea trebuie luată în considerare. D_o se determină direct din experienţă iar valoarea lui D_e se găseşte prin intermediul formulei V.27 dacă se cunoaşte ν_e şi χ_e.

Pentru energia de disociere D_o se poate stabili o relaţie analogă cu V.25:

$$D_o = \frac{h}{4}\frac{\nu_o}{\chi_o} \qquad V.28$$

V.4. Spectre de vibraţie-rotaţie

Energia de vibraţie a moleculei este, cu cel puţin un ordin de mărime, mai mare decît energia de rotaţie, astfel încît frecvenţele corespunzătoare tranziţiilor de vibraţie sînt situate în infraroşu apropiat, un domeniu mai accesibil decît spectrul de rotaţie pură. Excitarea vibraţiilor moleculare pe cale termică, necesită o temperatură ceva mai ridicată astfel încît simultan, are loc şi excitarea rotaţiei. De aceea,dacă

spectrele de rotaţie pot fi observate în stare pură, excitarea numai a vibraţiilor este posibilă în cazuri extrem de rare. Practic întotdeauna, odată cu schimbarea stării de vibraţie a moleculei, se schimbă şi starea ei de rotaţie. Spectrul care apare în urma schimbării ambelor forme de energie a moleculei se numeşte spectru de vibraţie-rotaţie.

Deoarece variaţiile energiei de rotaţie sînt, de regulă, mici în comparaţie cu variaţiile energiei de vibraţie, în spectre se obţin bande, corespunzătoare unei anumite tranziţii de vibraţie, a căror structură este condiţionată de tranziţiile de rotaţie. Contribuţia energiei de vibraţie constituie partea principală: ea fixează domeniul spectral, pe cînd tranziţiile de rotaţie determină structura fină. Spectrul de rotaţie-vibraţie este format din benzi izolate, corespunzînd, fiecare, la cîte o tranziţie de vibraţie, iar fiecare linie, în interiorul benzii, corespunde unei tranziţii de rotaţie. Să justificăm această structură:

In primă aproximaţie presupunem că molecula este un oscilator armonic şi astfel excitarea vibraţiei nu modifică momentul de inerţie, deci constantă de rotaţie B nu depinde de starea de vibraţie a moleculei. Presupunem de asemenea că molecula este rigidă . In aceste condiţii, frecvenţa liniilor spectrului de vibraţie-rotaţie se obţine din expresia:

$$\nu_{v,r} = \frac{\Delta E_{vib.}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} = \nu_v + \nu_r \qquad V.29$$

sau

$$\nu_{v,r} = \nu_v + B_e \left[j'(j'+1) - j(j+1)\right] \qquad V.30$$

primul termen corespunzînd tranziţiei de vibraţie pură, iar al

doilea, tranziţiilor de rotaţie ce însoţesc tranziţia de vibraţie.

In domeniul infraroşu, pentru bandele de vibraţie-rotaţie, de absorbţie şi emisie, corespunzătoare radiaţiei de dipol a moleculelor cu un moment de dipol diferit de zero, se respectă regula de selecţie.

$$\Delta j = j' - j = \pm 1 \qquad V.31$$

Această regulă de selecţie se referă la moleculele care, în stare electronică fundamentală, nu au un moment cinetic electronic (Σ). Majoritatea moleculelor biatomice, stabile, îndeplinesc această condiţie.

In cazul tranziţiilor de rotaţie pură, la absorbţia unui foton, numărul cuantic $\dot{J}$ poate numai să crească, deci regula de selecţie este $\Delta j = 1$. La tranziţiile de vibraţie-rotaţie este posibilă şi scăderea lui $\dot{J}$, deci regula de selecţie este $\Delta J = \pm 1$. Pentru $\dot{J}' = \dot{J} + 1$ obţinem, din formula V.30.

$$\nu_{v,r}^{(+1)} = \nu_v + 2 B_e (j+1) \qquad V.32.$$

cu $j = 0,1,2.....$

Acest grup de linii se caracterizează prin frecvenţele

$$\nu_{v,r}^{(+1)} > \nu_{vib}$$

şi constituie "ramura pozitivă" sau ramura R a benzii. Pentru $\dot{J}' = j-1$ se obţine un grup de linii cu frecvenţele date de relaţia:

$$\nu_{r,v}^{(-1)} = \nu_{vib} - 2 B_e \dot{J} \qquad V.33$$

cu $j = 1,2,3.....$

Acest grup de linii este denumit"ramura negativă" sau ramura P. Liniile din ramura P încep cu j = 1 deoarece j = o ar corespunde la j' = j - 1 = -1 ceea ce nu are sens fizic.

Spectrul de vibraţie-rotaţie constă deci dintr-un ansamblu de linii, în primă aproximaţie echidistante faţă de linia centrală ν_{vib} numită linie "zero" a benzii, şi cu distanţa dintre liniile vecine egală cu $\Delta\nu = 2B$. Linia "zero" a benzii ar corespunde tranziţiei de vibraţie pură $\Delta j = 0$, deci unei tranziţii care la nu-i revine, efectiv, nici o linie reală. Linia "zero" corespunde unui loc "liber" între liniile din seria P şi liniile din seria R aşa cum este ilustrat în figura V.4. In figura V.5 sînt reprezentate un grup de linii spectrale, ramurile R şi P fiind reprezentate prin două drepte.

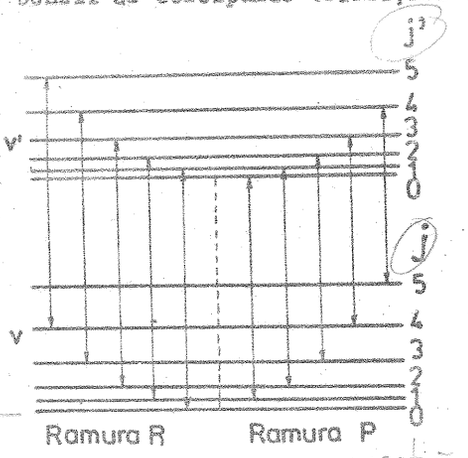


Fig.V.4.Tranziţii din spectrul de vibraţie-rotaţie al moleculei biatomice.

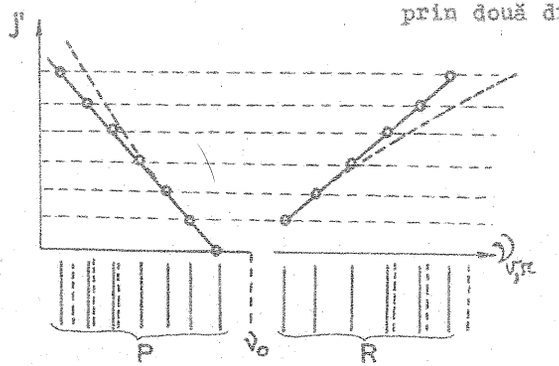


Fig.V.5.Distribuţia liniilor ramurilor P şi R într-o bandă a spectrului de rotaţie-vibraţie.

Spectrele experimentale arată însă că liniile nu sînt echidistante cum ar cere relaţiile V.32 şi V.33. Acest fapt arată că molecula nu este un oscilator armonic ci anarmonic şi deci prin excitarea vibraţiei, variază momentul de inerţie şi valoarea constantei B.

Dacă se ţine seama de interacţiunea dintre rotaţie şi vibraţie, energia de rotaţie, care se exprimă prin relaţia:

$$E_{rot} = h B_v\, j(j+1) - D_v\, j^2(j+1)^2 \qquad V.34$$

depinde atît de numărul cuantic de rotaţie cît şi de numărul cuantic de vibraţie v, prin intermediul constantelor de rotaţie B_v şi D_v date de relaţiile:

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+1/2) + \gamma_e (v+1/2)^2 + \ldots \qquad V.35$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v+1/2) + \ldots \qquad V.36$$

Folosind această expresie pentru energia de rotaţie, şi neglijînd totuşi constanta D_v obţinem, pentru frecvenţa liniilor de rotaţie ale benzii date, expresia:

$$\nu_{v,j} = \nu_v + B_{v'} j'(j'+1) - B_v j(j+1) \qquad V.37$$

din care obţinem:

$$\nu^{(+1)}_{v,j} = \nu_v + (B_{v'} + B_v)(j+1) + (B_{v'} - B_v)(j+1)^2 \qquad V.38$$

$$\nu^{(-1)}_{v,j} = \nu_v - (B_{v'} + B_v) j + (B_{v'} - B_v) j^2 \qquad V.39$$

Rezultă că dependenţa frecvenţelor $\nu^{(+1)}_{v,j}$ şi $\nu^{(-1)}_{v,j}$ de j, date de aceste formule, corespunde unor parabole, reprezentate în fig.V.5 prin linii întrerupte.

In fig.V.6 este reprezentată prima bandă de absorbţie a acidului clorhidric ($v = 0 \rightarrow v' = 1$). Se vede că în apropiere de $\lambda = 3{,}5\,\mu$m lipseşte o linie, linia de zero, care ar corespunde tranziţiei de vibraţie pură. Liniile aşezate la stînga liniei de zero constituie ramura P, iar cele din

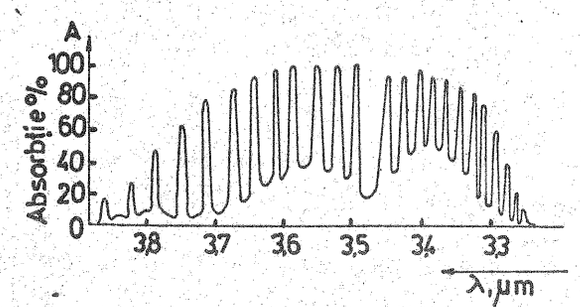


Fig.V.6 Banda de absorbţie a HCl, $\lambda = 3{,}5\,\mu$m ($v=0 \rightarrow v'=1$)

dreapta, ramura R. Se observă că, în adevăr, liniile nu sînt echidistante. Maximele acestui spectru sînt condiţionate de distribuţia intensităţii liniilor de rotaţie ale benzii, care, la rîndul ei, este determinată de distribuţia Boltzmann a moleculelor pe nivele de rotaţie şi de probabilităţile tranziţiilor respective.

V.5. Spectrul Raman al moleculelor biatomice

Dacă asupra unei substanţe se trimite o radiaţie monocromatică de frecvenţă dată ν_i, dar arbitrară, această radiaţie este difuzată în toate direcţiile. Analiza spectrală a lu-

minii difuzate arată că alături de radiaţia incidentă, de frecvenţă ν_i, care constituie majoritatea luminii difuzate, se găsesc frecvenţele $\nu_d = \nu_i \pm \nu_v$, frecvenţele ν_v fiind independente de frecvenţa ν_i incidentă, dar caracteristice substanţei studiate. Ele se identifică cu frecvenţele de vibraţie-rotaţie ale acestor substanţe. Se observă de asemenea că liniile de frecvenţă $\nu_d^{(s)} = \nu_i + \nu_v$, numite linii anti-stokes, au o intensitate mult mai mică decît liniile cu frecvenţă $\nu_d^{(s)} = \nu_i - \nu_v$, numite linii Stokes. Acest fenomen, prevăzut pe cale teoretică de Smekal (1922) şi dovedit experimental de Raman, Landsberg şi Mandelstam, a căpătat denumirea de difuzie combinată sau efect Raman.

Dispozitivul experimental cu care se poate observa efectul Raman este prezentat, principial, în figura V.7.

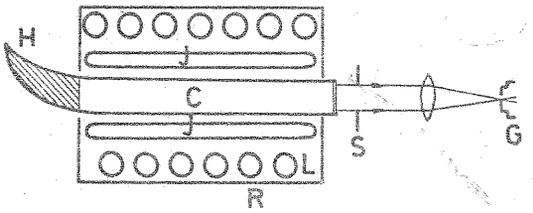


Fig.V.7. Dispozitiv pentru studiul efectului Raman.

O celulă C care conţine gazul sau lichidul de studiat, este iluminată cu o sursă intensă de lumină monocromatică. Substanţa din celulă trebuie să fie transparentă pentru lungimea de undă excitatoare, pentru a evita fenomenele de absorbţie şi fluorescenţă care ar masca efectul Raman. Celula este prevăzută cu un capăt în formă de corn care este înnegrit pentru eliminarea radiaţiilor incidente parazite. Lumina difuză este analizată, sub un unghi drept faţă de direcţia de iluminare, cu

ajutorul unui spectrograf (G). Sursa excitatoare L constă într-un tub de descărcare sub formă de spirală (de exemplu), cu electrozi de mercur. Ea este situată într-o incintă reflectătoare R.O descărcare puternică prin tub duce la emisia liniilor din spectrul mercului, cele mai intense fiind 2537 Å, 4o46 Å, 4358 Å și 5461 Å. Lampa poate fi răcită cu o cămașă de apă ceea ce duce la creșterea finetei liniilor spectrale. Radiația excitatoare este filtrată cu o soluție care se găsește într-o cămașă ce înconjoară celula (J) astfel încît din spectrul mercurului se poate izola o singură linie; obișnuit se izolează linia λ = 4358 Å. Lumina difuzată care trece prin fanta F este focalizată pe fanta de intrare a spectrografului (S) și analizată.

Explicația clasică a spectrului Raman se bazează pe modificarea periodică a polarizabilității moleculei în timpul vibrației. Sub acțiunea cîmpului oscilant al radiației incidente, molecula se polarizează, dipolul indus oscilînd sincron și în fază cu cîmpul inductor,

$$p_i = \alpha \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_o \sin 2\pi \nu_i t \qquad V.4o$$

unde

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o \sin 2\pi \nu_i t \qquad V.41$$

este cîmpul electric oscilant al radiației incidente. Efectul oscilației acestui dipol indus este difuzia simplă (Rayleigh). Dacă însă atomii din moleculă vibrează și ei în același timp, polarizabilitatea moleculei variază periodic cu frecvența ν_v. Polarizabilitatea α nu mai este constantă ci variază în timp și este de forma:

$$\alpha = \alpha_o + \alpha_v \sin 2\pi \nu_v t \qquad V.42$$

Această vibrație se suprapune peste cea incidentă, modulînd-o. Cu această expresie pentru polarizabilitate, se obține :

$$p_i = \alpha_o \mathcal{E}_o \sin 2\pi \nu_i t + \alpha_v \mathcal{E}_o \sin 2\pi \nu_i t \cdot \sin 2\pi \nu_v t \qquad IV.43$$

sau, după unele transformări simple :

$$p_i = \alpha_o \mathcal{E}_o \sin 2\pi \nu_i t + \frac{\alpha_v \mathcal{E}_o}{2} \cos 2\pi t(\nu_i - \nu_v) - \cos 2\pi(\nu_i + \nu_v)t \qquad IV.44$$

Primul termen corespunde radiației difuzate cu aceeași frecvență ν_i ca și radiația incidentă (rad. Rayleigh) iar următorul indică apariția unor radiații cu frecvențele simetrice față de radiația incidentă. $\nu_i \pm \nu_v = \nu_d$

Deplasările $\Delta\nu$ coincid, în general, cu frecvențele de vibrație ν_v, de vibrație-rotație sau de rotație pură, din I.R., dar nu totdeauna liniile cele mai intense într-un caz (I.R) sînt cele mai intense și în celălalt caz (Raman). Există chiar frecvente cazuri cînd anumite frecvențe proprii ale moleculei apar în I.R. și lipsesc în Raman, sau invers. Acest lucru este explicabil dacă ținem seama că spectrul de vibrație-rotație, din infraroșu, se datorează variației suferite de dipolul permanent al moleculei, în timp ce spectrul Raman se datorează variației dipolului indus. Cînd anumite vibrații moleculare influențează doar unul din cei doi dipoli, aceste vibrații se manifestă fie numai în infraroșu, fie numai în Raman.

Din punct de vedere cuantic, spectrul Raman se interpretează în felul următor: Radiația incidentă de frecvență ν_i este difuzată de molecule care pot fi în starea fundamentală de vibrație sau în stări de vibrație excitate.

In procesul de difuzie pot avea loc tranziţii ale moleculelor difuzante, între stări de vibraţie-rotaţie.

Să notăm cu E_i starea iniţială a moleculei difuzante şi cu E_f starea ei finală. Legea conservării energiei, pentru un proces de difuzie combinată, impune următorul bilanţ energetic:

$$h\nu_d = h\nu_i + (E_f - E_i) \qquad V.45$$

Vom avea linii Stokes cînd

$$E_f - E_i < 0 \quad \text{sau} \quad \nu_d < \nu_i \qquad V.45a$$

şi linii anti-Stokes cînd:

$$E_f - E_i > 0 \quad \text{sau} \quad \nu_d > \nu_i \qquad V.45b$$

Difuzia Raman poate fi interpretată ca un proces cuantic cu absorbţia şi emisia unui foton, molecula trecînd printr-un nivel virtual, intermediar. Figura V.8 schiţează tranziţiile pentru cele două tipuri de linii

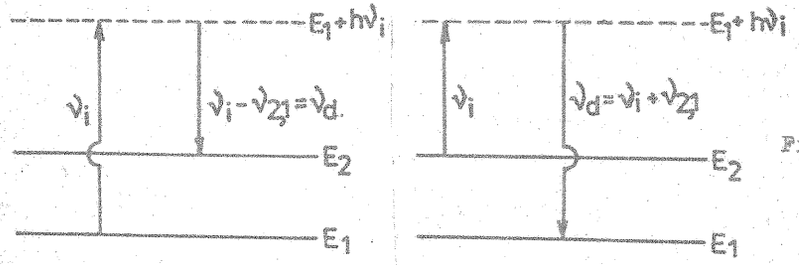


Fig.V.8

a.Emisia liniei Stokes b.Emisia liniei anti-Stokes

Dacă în procesul de difuzie combinată a luminii se schimbă doar starea de rotaţie a moleculei difuzante, atunci

$$E_f - E_i = \Delta E_{rot} \qquad V.46$$

şi se emite spectrul Raman de rotaţie pură. Deplasările

$\Delta\nu$ în acest caz sînt foarte mici şi pot fi puse în evidenţă doar cu spectrometre cu putere separatoare suficient de mare.

Dacă în procesul de difuzie se schimbă atît starea de vibraţie a moleculei cît şi starea de rotaţie, se emite spectrul Raman de rotaţie-vibraţie. In aceste condiţii frecvenţa liniilor Stokes şi anti-Stokes din spectrul Raman, se poate scrie sub forma:

$$\nu_d = \nu_i \pm \nu_v \pm \nu_j$$

sau

$$\Delta\nu = \nu_d - \nu_i = \pm\nu_v \pm \nu_j \qquad V.48$$

Intensitatea luminii difuzate este, în general, foarte slabă, de aceea pentru a obţine liniile Raman, trebuie să se folosească timpi de expunere foarte lungi sau surse de lumină foarte intense, de exemplu laseri.

Deoarece intensitatea unei linii Raman este proporţională cu numărul de molecule capabile să efectueze tranziţiile corespunzătoare, rezultă că raportul între intensitatea liniilor Stokes şi anti-Stokes trebuie să fie egal cu raportul populaţiilor celor două nivele de vibraţie între care au loc tranziţiile. Dacă considerăm că aceste tranziţii au loc între nivelele v = 1 şi v = 0, atunci

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \frac{\exp\left(-\frac{3h\nu_0}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{h\nu_0}{2kT}\right)} = \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right) \qquad V.49$$

Experienţa confirmă această dependenţă a intensităţilor celor două tipuri de linii, de temperatura substanţei difuzante La o temperatură joasă liniile anti-Stokes sînt mult mai slabe decît liniile Stokes sau chiar lipsesc din spectru.

Odată cu ridicarea temperaturii, devine posibilă şi observarea acestora.

V.6. Noţiuni privind vibraţia moleculelor poliatomice

Moleculele poliatomice (formate din cel puţin trei atomi) au cel puţin trei grade de libertate, de vibraţie, fapt ce determină o complexitate a mişcării de vibraţie a acestor molecule. Pe măsură ce creşte numărul de atomi din moleculă, creşte şi numărul gradelor de libertate şi în mod corespunzător, se complică vibraţiile moleculelor şi spectrele lor de vibraţie.

Pentru o moleculă care conţine N nuclee, numărul total de coordonate independente care caracterizează poziţia nucleelor este 3N. Trei coordonate fixează centrul de greutate al moleculei; variaţia acestora caracterizează mişcarea de translaţie a moleculei ca un întreg. Rotaţia este determinată de trei variabile independente în cazul moleculelor neliniare şi două în cazul celor liniare; deci, mişcarea de vibraţie se caracterizează prin 3N-6 variabile independente pentru moleculele neliniare şi 3N-5 pentru cele liniare. Aceste 3N-6 respectiv 3N-5 variabile independente descriu schimbarea poziţiei relative a nucleelor, care se produce cu ocazia oscilaţiei moleculei. Rezultă că o moleculă poliatomică neliniară are 3N-6 grade de libertate de vibraţie şi trei de rotaţie, iar o moleculă liniară are 3N-5 grade de libertate de vibraţie şi două de rotaţie.

Din punct de vedere al mişcării de vibraţie, molecula poliatomică poate fi considerată ca un oscilator multiplu a cărui mişcare de vibraţie nu va fi armonică, dar care se poate descompune într-o sumă de vibraţii armonice, denumite vibraţii normale. Atomii angajaţi în aceste vibraţii normale oscilează cu aceeaşi

frecvenţă, aceasta variind de la o vibraţie normală la alta.

In general numărul de vibraţii normale, independente, depinde de numărul atomilor din moleculă şi de simetria acesteia. Cu cît molecula este mai complexă, cu atît ea are mai multe grade de libertate şi cu atît este mai mare numărul vibraţiilor normale. Rezultă că există o dependenţă directă între structura moleculei, simetria ei şi numărul de frecvenţe existente în spectrul său de vibraţie.

Oscilaţiile normale ale diverselor molecule pot fi clasificate după modul în care se comportă faţă de elementele de simetrie ale moleculei (centru, axă, plan). O oscilaţie este simetrică în raport cu un anumit element de simetrie dacă conservă acest element în timpul oscilaţiei şi este antisimetrică dacă nu-l conservă.

In aproximaţia unor vibraţii mici, energia se cuantifică separat pentru fiecare vibraţie normală, ea fiind dată de relaţia:

$$E_{v,i} = h \nu_i (v_i + 1/2) \qquad V.5o$$

unde ν_i este frecvenţa vibraţiei normale date, iar v_i este numărul cuantic de vibraţie corespunzător. Energia totală de vibraţie este:

$$E_v = \sum_{i=1}^{r} h \nu_i (v_i + 1/2) \qquad V.5.$$

r fiind numărul gradelor de libertate de vibraţie. Energia de zero a vibraţiilor va fi:

$$E_{v,o} = \sum_{i=1}^{r} \frac{1}{2} h \nu_i \qquad V.52$$

Dacă în cursul unei vibraţii variază, în special, distan-

ţele interatomice iar unghiurile de valenţă rămîn aproximativ neschimbate, vibraţia se numeşte vibraţie de valenţă. Un caz limită este cazul vibraţiilor de valenţă pură, pentru care unghiurile dintre legături rămîn, riguros, constante. Asemenea cazuri se realizează pentru unele vibraţii moleculare care se bucură de o anumită simetrie. Un exemplu îl constituie vibraţiile ν_1 şi ν_3 (simetrice şi antisimetrice) pe care le prezintă molecula CO_2, vibraţii indicate în figura V.8a. Ele constau în deplasarea atomilor de-a lungul axei moleculei; variază deci distanţe dintre atomii C şi O. In raport cu centrul de simetrie a acestei molecule, vibraţia ν_1 este simetrică, atomii de oxigen oscilează simetric, de o parte şi de alta a atomului de carbon, care rămîne pe loc, iar vibraţia ν_2 este antisimetrică.

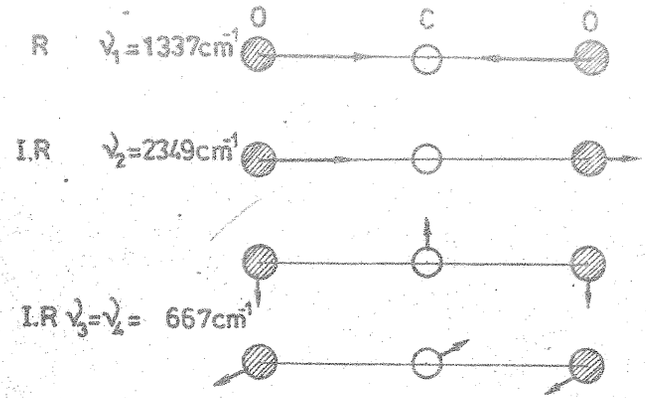


Fig.V.8a Vibraţiile moleculei CO_2.

Vibraţiile, cu ocazia cărora se modifică, în special, unghiurile dintre legături iar lungimile legăturilor rămîn aproximativ neschimbate, se numesc vibraţii de deformaţie. Un caz limită este cazul vibraţiilor de deformaţie pură pentru

care lungimile legăturilor rămîn riguros constante. Aceste vibraţii se realizează în cazul moleculelor care prezintă o anumită simetrie. De exemplu, la moleculele liniare, în afară de vibraţiile în lungul axei moleculei, au loc şi vibraţii transversale în cursul cărora atomii efectuează mişcări perpendiculare la axa moleculei. Un exemplu îl constituie vibraţia ν_3 a moleculei de CO_2, în cursul căreia atomul de carbon şi atomii de oxigen vibrează, cu faze opuse, perpendicular pe axa moleculei.

In cazul moleculelor simetrice cum sînt CO_2, CH_4, CCl_4 etc. numărul total de frecvenţe diferite este mai mic decît 3N-6. De exemplu în cazul moleculelor de CO_2, oscilaţia ν_3 este degenerată; ea se poate face fie în planul figurii, fie într-un plan care trece prin axă şi este perpendicular pe planul figurii ($\nu_4 = \nu_3$).

Vibraţia reală a moleculei se poate apropia atît de vibraţia de valenţă cît şi de cea de deformaţie. Adesea însă se realizează cazuri intermediare, cînd, atît variaţia lungimilor legăturilor cît şi variaţia unghiurilor, au valori apreciabile.

Un interes deosebit îl prezintă clasificarea vibraţiilor după gradul lor de localizare. In afară de vibraţiile întregii molecule, luată ca un tot (nelocalizate), pot exista vibraţii ale diferitelor părţi constituente ale moleculei precum şi vibraţii localizate pe anumite legături sau unghiuri. Un exemplu de vibraţie localizată pe anumite părţi ale moleculei, îl constituie vibraţiile atomilor de hidrogen din grupele CH_2, CH_3 etc. aparţinînd moleculelor de hidrocarburi, în particular molecula de etilenă şi etan (fig.V.9).

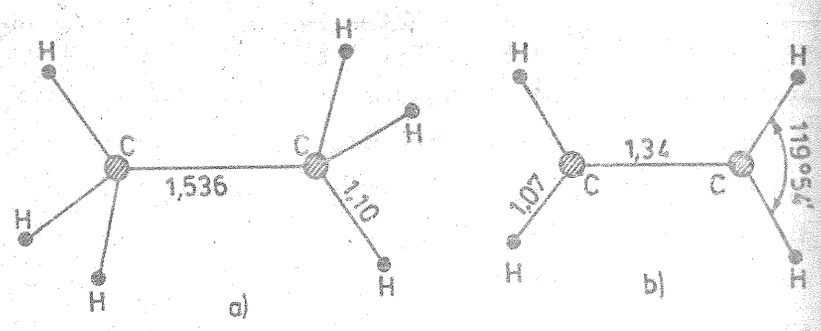


Fig.V.9.Diagrame care reprezintă structura moleculelor de etan (a) şi etilenă (b).

Dacă sînt legaţi între ei atomi de mase diferite, atunci la vibraţiile faţă de centrul comun de greutate participă, în special, atomul mai uşor; în cazul etanului, de exemplu, atomul de carbon rămîne practic în repaus iar vibraţiile sînt efectuate, în special, de atomul de hidrogen legat de el.
Vibraţiile de valenţă ale atomilor de hidrogen faţă de atomul de carbon din grupările menţionate, sînt vibraţii interne ale acestor grupe şi influenţează în mică măsură legătura dintre atomii de carbon şi alţi atomi mai grei. De exemplu, în molecula de etan, vibraţiile din interiorul grupelor CH_3 sînt practic independente de vibraţiile celor două grupări CH_3, legate între ele prin intermediul legăturii C - C.

Un rol important în clasificarea vibraţiilor îl joacă mărimile relative ale forţelor care iau naştere cu ocazia variaţiei lungimilor diverselor legături şi a unghiurilor dintre ele. Mărimea acestor forţe se determină, aproximativ, cu ajutorul constantelor cvasielastice corespunzătoare. Frecvenţa diferitelor vibraţii poate fi exprimată, destul de aproximativ, prin relaţia analoagă cu frecvenţa vibraţiilor armonice ale unei molecule biatomice:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\cdot\sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \qquad V.53$$

unde k_i este o constantă de forţă cvasielestică, iar μ_i este

masa redusă a atomilor care formează legătura (vibraţie de valenţă), sau care formează unghiul (vibraţie de deformaţie). Variaţia unghiurilor dintre legături se produce mult mai uşor decît variaţia lungimii legăturilor, deci constanta de forţă pentru variaţia unghiurilor k_d, este mică în comparaţie cu constanta de forţă corespunzătoare variaţiei lungimii legăturilor, k_v. De exemplu, în cazul metanului constanta k_d, corespunzătoare variaţiei unghiurilor H - C - H, este de aproximativ 12 ori mai mică decît constanta k_v, corespunzătoare variaţiei lungimilor C - H.

Avînd în vedere relaţia V.53 rezultă că frecvenţele vibraţiilor de deformare sînt mult mai mici decît frecvenţele vibraţiilor de valenţă ale legăturilor care formează aceste unghiuri.

La moleculele complexe, în special la cele de simetrie redusă, există un număr foarte mare de vibraţii normale de aceiaşi simetrie ceea ce face ca o analiză completă a vibraţiilor normale să fie deosebit de dificilă. Experienţa arată însă că anumite grupări funcţionale prezintă benzi de absorbţie aproximativ la aceleaşi frecvenţe caracteristice (frecvenţe de grup), indiferent de restul moleculei care conţine această grupare funcţională.

In general, frecvenţele de grup nu sînt complet independente unele de altele. Ele devin relativ independente de restul moleculei dacă gruparea conţine un atom mult mai greu, în comparaţie cu ceilalţi atomi din moleculă.

In cazul sistemelor formate din atomi de masă comparabilă, legaţi prin legături de tărie apropiată, vibraţiile lor se cuplea-

ză puternic şi ca urmare se produce o deplasare apreciabilă a benzilor. Cuplajul este cu atît mai puternic cu cît sînt mai apropiate energiile vibraţiilor. Deci benzile rezultate în urma cuplajului vor fi cu atît mai îndepărtate una faţă de cealaltă, cu cît este mai apropiată energia vibraţiilor iniţiale.

In unele cazuri se poate produce o dedublare a benzilor prin "rezonanţă Fermi". De exemplu, în cazul moleculei de CO_2, vibraţia de valenţă $\nu_1 = 1337\ cm^{-1}$ are o frecvenţă aproape dublă faţă de vibraţia de deformare $\nu_3 = 667^{-1}$. Datorită acestui fapt se va produce un fenomen de rezonanţă perturbator între vibraţia ν_1, fundamentală şi prima armonică $2\nu_3$. Acest fenomen, observat de Fermi, a primit denumirea de rezonanţă Fermi. Ca rezultat, în locul unei benzi puternice şi a uneia foarte slabă, rezultă două benzi puternice, situate la aproximativ 1285 şi 1388 cm^{-1}. Pentru ca rezonanţa Fermi să aibă loc, cele două vibraţii trebuie să fie de aceeaşi simetrie.

Influenţa mutuală a vibraţiilor se mai face simţită prin apariţia unor frecvenţe de combinaţie (sumă sau diferenţă).

Poate avea loc, de asemenea, o influenţă reciprocă între mişcarea de vibraţie şi cea de rotaţie. Pentru valori mici ale numărului cuantic v, această influenţă reciprocă duce la o corecţie mică, dar pentru valori suficient de mari ale lui v, energia moleculei nu mai poate fi exprimată prin suma energiilor de vibraţie şi rotaţie; constantele de rotaţie sînt dependente de numărul cuantic v iar în expresia energiei apar termeni suplimentari.

V.7. Determinarea unor constante moleculare din spectrele de vibraţie.

Studiul spectrelor de vibraţie şi vibraţie-rotaţie permite determinarea unor constante moleculare, deosebit de importante pentru caracterizarea structurii şi proprietăţilor moleculelor. Astfel spectrele de vibraţie oferă informaţii asupra constantei de forţă care se manifestă pe direcţia legăturii chimice, permite identificarea diferiţilor izotopi, determinarea diferitelor constante moleculare etc.

Spectrele de vibraţie sînt importante şi ca mijloc de identificare, deoarece fiecărei molecule îi este caracteristic spectrul său de vibraţie. Aşa cum s-a menţionat, pentru anumite legături şi unghiuri, pentru diverse grupe din moleculă sau diverse structuri spaţiale, există frecvenţe caracteristice. Unui element dat din moleculă, de exemplu grupa CH_2 sau CH_3, îi corespunde un ansamblu stabil, caracteristic, de linii şi bande, care se manifestă în spectrul de vibraţie. Deci existenţa, într-un spectru de vibraţie, a unui astfel de ansamblu caracteristic de linii sau benzi evidenţiază existenţa, în moleculă, a elementului structural corespunzător acestui ansamblu.

Cu ajutorul spectrelor de vibraţie pot fi studiate şi unele efecte speciale cum ar fi izomeria de rotaţie sau inversiunea amoniacului. In ceea ce urmează ne vom opri, succint, asupra unora din problemele menţionate mai sus.

Constanta de forţă. Studiul spectrelor de vibraţie-rotaţie permite determinarea frecvenţei de vibraţie proprie (fundamentală) ν_0 din datele experimentale. Din relaţia

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

se poate calcula constanta de forţă k. Valoarea acestei constante de forţă ne dă indicaţii cu privire la tăria le

chimice. In tabelul V.1 se prezintă constantele de forţă pentru cîteva molecule biatomice, determinate din datele spectroscopice.

Tabelul V.1

Molecula	k N/m	Molecula	k N/m
H - H	515	B_r - B_r	247
N ≡ N	2240	I - I	170
O = O	1140	H - F	885
C = O	1860	H - Cl	482
F = F	446	H - B_r	385
Cl - Cl	319	H - I	293

Din tabel se observă o creştere considerabilă a constantei de forţă în cazul legăturilor multiple. In cazul moleculei CO constanta de forţă este comparabilă cu a moleculei N_2 ceea ce indică existenţa unei legături triple în această moleculă. La halogeni şi la hidracizii lor se observă o descreştere a constantei de forţă cu creşterea masei atomului de halogen după cum era de aşteptat.

Pe baza spectrelor moleculare au fost indentificaţi o serie de izotopi cum ar fi ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O, ^{18}O etc. In figura V.10 se prezintă banda fundamentală de vibraţie a acidului clorhidric.

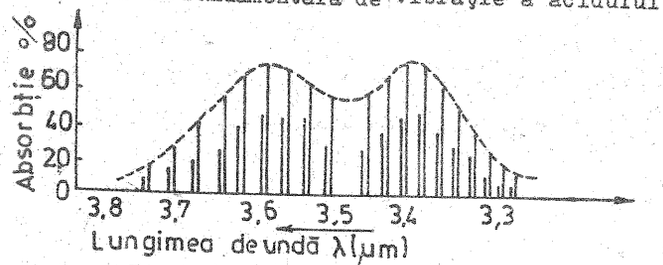


Fig.V.10. Influenţa izotopiei în banda fundamentală de absorbţie (vibraţie) a acidului clorhidric

Clorul natural este un amestec al izotopilor ^{35}Cl şi ^{37}Cl în raportul 3/1. Se observă că fiecare linie de rotaţie are, în partea frecvenţelor mici, o componentă mai slabă datorită izotopului ^{37}Cl.

Frecvenţa fundamentală ν_0 depinde de masa redusă a moleculei; rezultă că şi în energia de zero se observă un efect izotopic. La izotopii hidrogenului, masele reduse se deosebesc simţitor şi energia de zero a moleculei D_2 este cu peste 13% mai mică decît cea a moleculei H_2. Diferenţa de comportare chimică dintre hidrogen şi deuteriu se datoreşte, în general, diferenţei dintre energiile de zero, ceea ce face ca energia de disociere a D_2 să fie ceva mai mare ca cea a moleculei H_2. Relaţia între energia de disociere chimică D_0 şi energia de disociere spectroscopică D_e este

$$D_e = D_0 + \frac{h\,\nu_0}{2}$$

deci energia de disociere chimică D_0 va fi diferită pentru H_2 şi D_2 chiar dacă energia de disociere spectroscopică D_e este identică.

In afară de măsurarea frecvenţelor proprii de vibraţie ale moleculelor, o deosebită importanţă o are şi studiul gradului de depolarizare a luminii difuzate. Prin grad de depolarizare Δ se înţelege raportul dintre intensitatea luminii difuzate, polarizată într-un plan paralel cu planul de polarizare a luminii incidente şi intensitatea luminii difuzate, polarizată într-un plan perpendicular. Gradul de depolarizare a luminii difuzate este legat, direct, de forma moleculei, mai precis de forma elipsoidului de polarizabilitate a moleculei şi de simetria vibraţiilor ce participă la difuzie. De exemplu, în

cazul moleculei simetrice de tipul CH_4, unde elipsoidul de polarizabilitate degenerează într-o sferă, vibraţiile simetrice (cum sînt cele ale atomilor de H în raport cu atomul de C în molecula CH_4) nu pot duce la depolarizarea luminii difuzate; în acest caz $\Delta = 0$. In cazul moleculelor asimetrice, gradul de depolarizare trebuie să fie diferit de zero. Rezultă că cercetarea gradului de depolarizare a liniilor Raman are o mare importanţă pentru stabilirea tipului de vibraţie corespunzătoare şi în consecinţă a structurii moleculei.

Oscilaţiile de torsiune. Spectrele de vibraţie permit studiul unor probleme speciale cum ar fi izomeria de rotaţie. In anumite molecule pot exista grupări capabile să efectueze oscilaţii de torsiune în jurul poziţiei de echilibru. Această situaţie este posibilă atunci cînd există conformaţii geometrice diferite, separate prin bariere de potenţial. Astfel sînt, de exemplu, configuraţiile energetice, identice, ale moleculelor de etan, etilenă(C_2H_6, C_2H_4)etc. Dependenţa energiei potenţiale a moleculei de tipul etanului, de unghiul de torsiune φ, este arătată în figura V.11, unde sînt redate şi nivelele vibraţiilor de torsiune. Cele trei minime, egale, ale curbei obţinute, corespund celor trei poziţii relative ale grupelor CH_3, cu $\varphi = 60^\circ$, 180° şi 300°; aceste poziţii diferă numai prin permutarea atomilor de hidrogen. Minimele sînt separate de maxime care corespund poziţiei "cis" a legăturilor cu $\varphi = 0^\circ$, 120° şi 240°. Diferenţa dintre înălţimile maximelor şi minimelor determină înălţimea U_o a barierelor de potenţial, care separă minimele între ele.

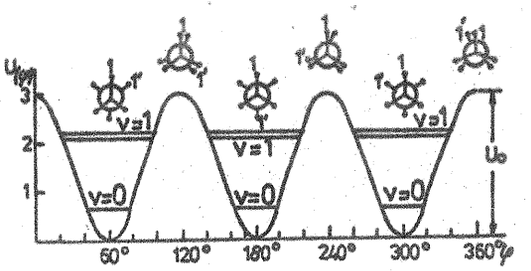


Fig.V.11.Energia potenţială a moleculelor de tipul etanului în funcţie de unghiul de torsiune.

Molecula se poate afla pe diferite nivele, corespunzătoare lui v = o,1,2.... Dedublarea nivelelor de energie de vibraţie se explică prin efectul tunel. Trecerea de la o configuraţie geometrică la alta se poate realiza, cu o oarecare probabilitate, chiar pentru energii mai coborîte decît vîrful barierei de potenţial şi din această cauză se produce o interacţiune între nivelele de energie ale celor două conformaţii, interacţiune care le scindează, pe fiecare, în două subnivele cu energii puţin diferite.

Funcţia de potenţial a vibraţiilor de torsiune poate fi reprezentată prin formula:

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_o (1 - \cos n\varphi) \qquad V.54$$

unde n este numărul de minime identice iar U_o este înaltimea barierei de potenţial, care separă aceste minime. Formula redă cu atît mai precis mersul funcţiei de potenţial, cu cît este mai mică mărimea lui U_o. In cazul moleculelor de tipul C_2H_6, în care bariera de potenţial este ridicată, ea poate fi considerată ca o formulă calitativă. Nivelele vibraţiilor de torsiune, situate mult mai jos decît bariera de potenţial, care corespund deci vibraţiilor mici, pot fi considerate ca nivele ale oscilatorului

armonic. Astfel pentru valori mici ale lui $n\varphi$, putem să facem o dezvoltare în serie:

$$\cos n\varphi = 1 - \frac{1}{2} n^2 \varphi^2 \qquad V.55$$

Funcţia de potenţial primeşte forma:

$$U(\varphi) = U_o \left(\frac{n\varphi}{2}\right)^2 \qquad V.56$$

adică forma potenţialului forţei cvasielastice. In aceste condiţii, energia de vibraţie o putem scrie sub forma:

$$E_{v,t} = h \nu_t (v+1/2) \qquad V.57$$

unde ν_t este frecvenţa vibraţiilor de torsiune, pentru care se obţine următoarea relaţie:

$$\nu_t = n \sqrt{\frac{U_o A_1 A_2}{A}} \qquad V.58$$

A_1, A_2, A fiind constantele de rotaţie cu semnificaţiile date în formulele IV.31. Pentru o moleculă simetrică cum ar fi C_2H_4 sau C_2H_6 pentru care $A_1 = A_2 = 2A$, formula V.58 devine:

$$\nu_t = 2n \sqrt{U_o A} \qquad V.59$$

Măsurîndu-se ν_t şi A, din formula V.59 se poate determina înălţimea barierei de potenţial.

Datorită efectului tunel, izomerii de rotaţie au o viaţă foarte scurtă, de ordinul a 10^{-10} s şi ca urmare nu pot fi separaţi prin metode chimice. Ei pot fi însă puşi în evidenţă pe cale spectroscopică. Din spectrul izomerilor de rotaţie se poate calcula şi înălţimea barierei de potenţial. In cazul unei legături duble, bariere de potenţial este mult mai mare. In acest caz vorbim de stereoizomeria cis-trans, izomerii putînd fi izolaţi ca indivizi chimici.

Un alt exemplu interesant este inversiunea amoniacului. In cazul acestei molecule (NH_3), cu o configuraţie piramidală, sînt posibile două configuraţii, care trec una în alta prin inversiune şi care corespund celor două poziţii posibile ale atomului de azot faţă de planul în care sînt dispuşi cei trei atomi de hidrogen (fig.V.12a). Acestor două configuraţii le corespund două minime ale energiei potenţiale, separate printr-o barieră de potenţial, cum rezultă din figura V.12b.

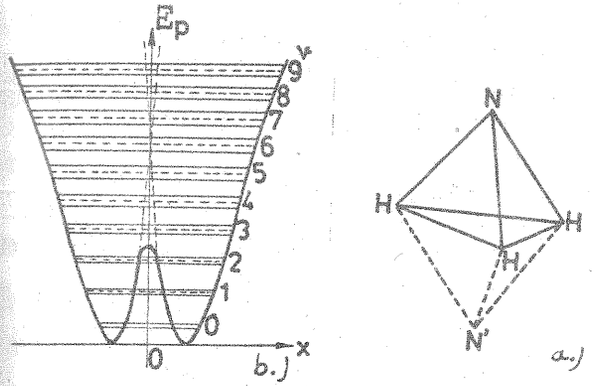


Fig.V.12. Configuraţia spaţială a moleculei de amoniac(a) şi nivelele de vibraţie (b).

In această figură sînt reprezentate nivelele de vibraţie ale moleculei, legate de vibraţia atomului de N în raport cu cei trei atomi de H. Datorită înălţimii finite a barierei de potenţial, are loc scindarea de rezonanţă a nivelelor de vibraţie, ca şi în cazul nivelelor de vibraţie de torsiune. Ca urmare, fiecare nivel este scindat în două componente, distanţa dintre ele crescînd cu numărul cuantic v. Mărimea scindării este în legătură directă cu probabilitatea trecerii moleculei dintr-o configuraţie în alta. Rezultă că măsurarea acestei scindări permite calculul probabilităţii procesului de inversiune.

Tranziţiile dintre nivelele în care se despică nivelul de vibraţie fundamental al moleculei NH_3, corespunde frecvenţei

$$\nu_0 = 23.786 \text{ MHz}; \left(\frac{1}{\lambda} = 0{,}7935 \text{ cm}^{-1}\right)$$

Cercetările privind observarea acestor tranziţii, în absorbţie, au pus bazele dezvoltării spectroscopiei de microunde.

Spectre de inversiune au putut fi observate în domeniul microundelor şi pentru alţi compuşi cum ar fi ND_3, care are aceeaşi simetrie ca moleculele NH_3, NH_2D şi NHD_2, molecule mai puţin simetrice. Valoarea despicării descreşte repede odată cu creşterea numărului atomilor de deuteriu.

V.8. Unele consideraţii privind structura de vibraţie şi rotaţie a unei tranziţii electronice.

V.8 a. Probleme generale

Caracteristicile spectrelor moleculare şi deosebirile lor faţă de cele atomice sînt determinate de faptul că în toate moleculele, atît biatomice cît şi poliatomice, există trei tipuri de mişcări: electronică, de vibraţie şi de rotaţie. Datorită acestui fapt, spectrele moleculare sînt mult mai complicate decît spectrele atomilor şi au un aspect caracteristic. In domeniile vizibil şi ultraviolet se obţin spectre de bande, formate din bande izolate, fiecare bandă fiind formată din linii discrete, apropiate între ele. Acest ansamblu de bande formează spectrele electronice ale moleculelor. In domeniul infraroşu apropiat, moleculele prezintă spectre caracteristice, formate, de asemenea, din bande izolate cu o structură de linii, iar în infraroşu îndepărtat precum şi în domeniul microundelor, se găsesc spectre de rotaţie formate din linii discrete.

Energia unei molecule poate fi reprezentată ca o sumă dintre energia mişcării electronice, de vibraţie şi de rotaţie:

E_{el}, E_{vibr}, E_{rot} la care se mai adaugă unii termeni suplimentari care reprezintă energia de interacţiune dintre diverse tipuri de mişcare:

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} + E_{el-vibr} + E_{el-rot} + E_{vibr-rot} \qquad V.60$$

Energia electronică a moleculei este mult mai mare decît energia de vibraţie iar energia de vibraţie este mult mai mare decît energia de rotaţie:

$$E_{el} \gg E_{vibr} \gg E_{rot} \qquad V.61$$

(oscil)

Energia electronică este de ordinul cîtorva eV, energia de vibraţie, de ordinul zecimilor şi sutimilor de eV iar energia de rotaţie, de ordinul miimilor şi zecimilor de miimi de eV.

Cu ocazia trecerii moleculei dintr-o stare electronică în alta, pot varia toate cele trei părţi ale energiei totale. Pentru tranziţii însoţite de radiaţie avem (neglijînd interacţiunea între diferitele forme de mişcare):

$$h\nu = (E'_{el} - E_{el}) + (E'_{vibr} - E_{vibr}) + (E'_{rot} - E_{rot}) \qquad V.62$$

Primul termen din paranteze corespunde nivelelor superioare, electronic, de vibraţie şi de rotaţie iar al doilea, nivelelor inferioare. De regulă

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot} \qquad V.63$$

(oscil)

Bandele din spectre corespund la ΔE_{vibr} diferiţi pentru un ΔE_{el} dat, iar liniile din bande corespund unor ΔE_{rot} diferiţi pentru ΔE_{el} şi ΔE_{vibr} daţi. Aceste spectre se situează în domeniile vizibil şi ultraviolet (Fig.V.13a).

Dacă starea electronică nu se schimbă, la schimbarea

energiei de vibrație se emit spectre în domeniul infraroșu apropiat. Schimbarea energiei de vibrație este însoțită, de regulă, de schimbarea energiei de rotație, deci energia radiației emise o putem scrie sub forma:

$$\Delta E_{el}=0 \Rightarrow h\nu = \Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot} \qquad V.64$$

Spectrele ce se obțin sînt formate din bande (corespunzătoare unor ΔE_{vibr}) cu o structură de linii dată de diferiți ΔE_{rot} (Fig.V.13b). Dacă nu se schimbă nici starea electronică și nici starea de vibrație, apar spectre de rotație pură situate în domeniul infraroșu îndepărtat și în domeniul microundelor(Fig. V.13c). In acest caz

$$h\nu = \Delta E_{rot} = E'_{rot} - E_{rot} \qquad V.65$$

Datorită faptului că numărul tranzițiilor de vibrație care însoțesc o tranziție electronică și numărul tranzițiilor de rotație care însoțesc o tranziție de vibrație, poate fi foarte mare, spectrele moleculare observate prezintă o structură destul de complexă.

V.8b. Structura de vibrație a benzilor electronice

Energiile E'_{vib} și E_{vib} corespunzătoare nivelelor electronice E'_{el}(nivel superior) și E_{el} (nivel inferior) sînt date de relațiile:

$$E'_{vib} = h\nu'_e(v'+\tfrac{1}{2}) - h\nu'_e\chi_e(v'+\tfrac{1}{2})^2 \qquad V.65a$$

$$E_{vib} = h\nu_e(v+\tfrac{1}{2}) - \nu_e h\chi_e(v+\tfrac{1}{2})^2 \qquad V.65b$$

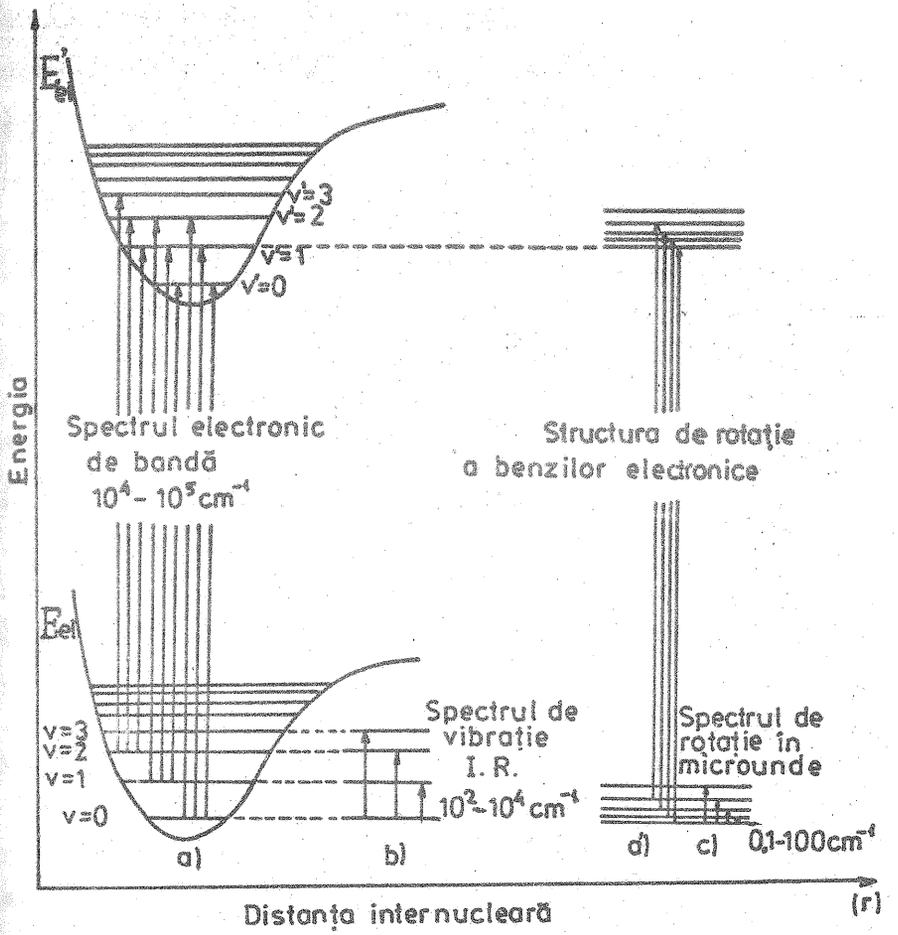


Fig.V.13. Structura de vibrație și rotație a unei tranziții electronice.

Valorile constantelor ν_e și χ_e sînt diferite pentru stările electronice diferite. In cazul cînd molecula își schimbă starea electronică, sînt posibile tranziții de vibrație pentru orice diferență dintre numerele cuantice de vibrație v și v'.

Probabilităţile relative ale diverselor tranziţii de vibraţie se determină din forma şi aşezarea relativă a curbelor de energie potenţială corespunzătoare stărilor electroni - ce care se combină. Să considerăm că molecula se găseşte în starea energetică cea mai profundă, $v = 0$ (fig. 13.a).

Tranziţiile de pe nivelul $v = o$ al nivelului electronic E_{el}, pe nivelele superioare de vibraţie ale aceluiaşi nivel electronic, dau benzi de absorbţie în infraroşu, iar tranziţiile de pe acesb nivel pe nivelele de vibraţie ale nivelului electronic E'_{el} dau benzi în ultraviolet. Datorită convergenţei nivelelor de energie spre o limită, benzile de absorbţie electronice şi de vibraţie sînt aşezate tot mai aproape una de alta tinzînd către o limită.

Sistemul complet de benzi de vibraţie pentru o stare electronică dată se obţine dacă variază atît v' cît şi v. Ansamblul de tranziţii de vibraţie corespunzătoare unei tranziţii electronice se pot reprezenta sub forma unui tabel (schema Deslandres) ale cărei coloane corespund diverşilor v iar liniile diverşilor v'.

v \ v'	0	1	2	i
0	oo	1o	2o...	io
1	o1	11	21....	i1
2	o2	12	22....	i2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
i	oi	1i	2i....	ii

Tabel I.Sistemul de benzi al moleculei bistomice după Deslandres.

Tranziţiile dintre un anumit nivel inferior v şi diverse nivele superioare v' dau o aşa numită <u>serie transversală</u> Deslandres. Frecvenţele liniilor acestei serii sînt aşezate în aceeaşi coloană din tabel. O asemenea serie care începe cu nivelul $v = o$, poate fi bine observată în absorbţia de pe nivelul fundamental, în cazul unor temperaturi suficient de joase, cînd celelalte nivele de vibraţie fie că nu sînt excitate de loc,fie că sînt slab excitate.

In cazul tranziţiilor dintre un anumit nivel superior v' şi diverse nivele inferioare v, se obţine un grup de linii care constituie o "<u>serie longitudinală</u>" Deslandres. Frecvenţele acestor linii se găsesc pe acelaşi rînd din tabel. O asemenea serie poate fi obţinută în emisie dacă molecula este excitată într-un domeniu îngust de frecvenţe aşa fel încît să se poată excita numai un singur nivel de vibraţie superior. O astfel de serie de rezonanţă se observă bine în cazul moleculelor I_2, Br_2, Cl_2 etc.

In general, cînd există condiţii speciale de excitare, tabloul de dispunere a bandelor este foarte complicat. In cazul cînd frecvenţele ν'_e şi ν_e sînt mult diferite, are loc o suprapunere de bande. Dacă ν_e şi ν'_e nu diferă prea mult, bandele se grupează după valoarea diferenţei numerelor cuantice $\Delta v = v' - v$ şi se obţine o serie de bande apropiate (secevenţă de bande) corespunzătoare lui $\Delta v = 0$, o altă serie de bande apropiate corespunzătoare lui $\Delta v = 1$, etc.

Intensităţile relative ale diferitelor benzi depind de probabilitatea tranziţiilor $v \longrightarrow v'$. Caracterul general al distribuţiei intensităţilor în sistemul bandelor electronice de vibraţie se poate obţin pornind de la principiul lui Franck şi

Condon, care precizează că în timpul deosebit de scurt în care are loc tranziţia electronică (restructurarea păturilor electronice), distanţa dintre cele două nuclee precum şi vitezele lor, rămîn practic neschimbate. Prin urmare o tranziţie permisă se poate reprezenta grafic printr-o linie verticală care uneşte un punct M_2 (fig.V.14) de pe curba (2) - stare excitată-cu un punct M_1 de pe curba (1) - stare fundamentală-, abscisa celor două puncte fiind aceeaşi ; energia cinetică (de vibraţie) a nucleelor în aceste puncte este zero (viteză nulă). Tratarea tranziţiilor electronice pe baza mecanicii cuantice duce la concluzia că sînt posibile şi tranziţii corespunzătoare unor variaţii a distanţei dintre nuclee şi a vitezelor lor, dar probabilitatea unor asemenea transmiţii este cu atît mai mică cu cît variaţia mărimilor respective este mai mare.

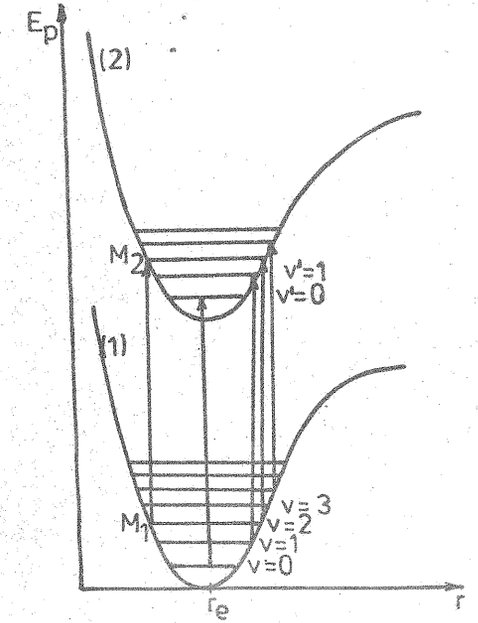


Fig.V.14.Excitarea electronică conform principiului Franck-Condon pentru distanţe internucleare identice în cele două stări electronice.

Diferenţa ordonatelor punctelor M_1 şi M_2 dă diferenţa energiilor moleculei biatomice în starea excitată şi în starea fundamentală. Cînd are loc o absorbţie sau o emisie de radiaţie, această diferenţă de energie este egală cu energia $h\nu$ a fotonului care intervine în tranziţia respectivă.

Dacă excitarea electronică nu deformează practic molecula, deci distanţa interatomică r_e şi forma curbei

$E_p(r)$ este cam aceeaşi atît în starea normală cît şi în starea excitată (fig.V.14), conform principiului lui Franck şi Condon, cele mai probabile sînt tranziţiile pentru care este îndeplinită condiţia $\Delta v \simeq 0$. La temperatură obişnuită, moleculele se află în starea fundamentală deci banda de absorbţie cea mai intensă va corespunde tranziţiei $v = 0 \longrightarrow v' = 0$. Benzile superioare $\Delta v = 1,2,\ldots$ sînt mai puţin probabile şi apar cu o intensitate tot mai slabă.

In cazul în care excitarea electronică deformează curba de energie potenţială şi în acelaşi timp o deplasează (fig.V.15) tranziţiile electronice, conform principiului lui Franck şi Condon, au loc între nivele de vibraţie cu v' mult diferit de v astfel încît cele mai probabile sînt tranziţiile cu Δv mai mare decît zero.

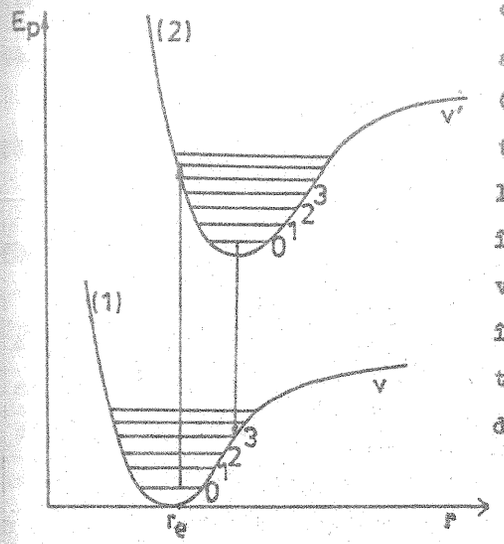


Fig.V.15.Tranziţii electronice în cazul cînd excitarea deformează curba de energie potenţială(slăbeşte legătura).

V.8 c. Structura de rotaţie a benzilor electronice

Pentru a discuta structura de rotaţie a spectrelor electronice ale moleculelor biatomice, ne vom referi la o oarecare bandă caracterizată prin numerele cuantice de vibraţie v şi v'.

Frecvenţa diferitelor linii de rotaţie ale acestei benzi se poate reprezenta prin relaţia aproximativă:

$$\nu = \nu_{el,vib} + B_{v'} j'(j'+1) - B_v j(j+1) \qquad V.66$$

unde B_v şi $B_{v'}$ sînt constantele de vibraţie corespunzătoare celor două stări electronice între care are loc tranziţia şi a stărilor de vibraţie v respectiv v'. Ţinînd seama de regula de selecţie pentru numărul cuantic de rotaţie, formula V.66 ne conduce la trei ramuri parabolice, exprimate prin formulele:

(R) $$\nu_R = \nu_{el,v} + (B_{v'} + B_v)(j+1) + (B_{v'} - B_v)(j+1)^2 \qquad V.67$$

(Q) $$\nu_Q = \nu_{el,v} + (B_{v'} - B_v)\, j + (B_{v'} - B_v)\, j^2 \qquad V.68$$

(P) $$\nu_P = \nu_{el,v} - (B_{v'} + B_v) j + (B_{v'} - B_v)\, j^2 \qquad V.69$$

Acestea sînt asemănătoare cu cele obţinute la spectrele de oscilaţie - rotaţie, dar datorită excitării electronice, în acest caz constantele de rotaţie B_v şi $B_{v'}$ se deosebesc mai mult între ele, diferenţa $B_{v'} - B_v$ putînd lua, în unele cazuri, valori apreciabile. Dacă excitarea electronică slăbeşte legătura dintre atomi, creşte momentul de inerţie al moleculei şi diferenţa $B_{v'} - B_v$ va fi negativă .In acest caz, în ramura R, termenul liniar are semn opus termenului pătratic şi, pentru o anumită valoare a lui j, valoarea frecvenţei atinge un maxim după care începe să scadă. Se obţine o limită în partea lungimilor de undă mici ale benzii (Fig.V.16). Din figură (numită de obicei diagrama Fortrat) rezultă că liniile se apropie tot mai mult între ele tinzînd spre o limită netă, denumită capul benzii şi se

răreşo spre capătul opus al acesteia. In cazul cînd excitarea întăreşte legătura dintre atomi, momentul de inerţie al moleculei se micşorează iar diferenţa $B_{v'} - B_v$ este pozitivă. In aceste condiţii capul de bandă se formează în ramura P, în partea lungimilor de undă mari ale benzii. Mai frecvent se întîlneşte primul caz.

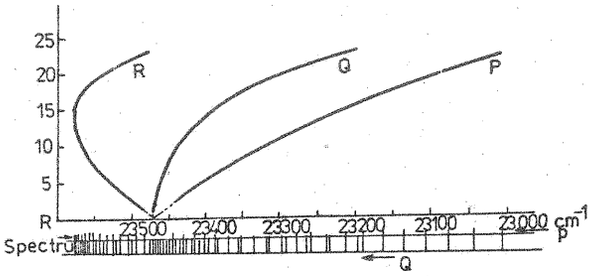


Fig.V.16.Diagrama Fortrat a benzii AlH $\lambda = 4241$ Å.

Rezultă că din poziţia capului de bandă ne putem da seama dacă sînt excitaţi electronii de legătură sau cei de antilegătură.

C. PROPRIETATI ELECTRICE ALE MOLECULELOR

VI. POLARIZAREA ELECTRICA

VI.1. Probleme generale

Considerăm o sarcină electrică q care se află la distanţa r faţă de un punct fix. Produsul $q\vec{r}$ dintre sarcina q şi vectorul $\vec{r}$ este numit moment electric al sarcinii q în raport cu punctul fix O. Dacă considerăm un sistem de sarcini electrice q_i, momentul electric $\vec{p}$ al acestui sistem va fi :

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \qquad \text{VI.1}$$

Dacă sarcina totală a sistemului este egală cu zero (cazul unei molecule neutre), momentul electric este independent de punctul de referinţă O. Astfel, deplasînd acest punct cu distanţa $\vec{r}_o$, se poate scrie :

$$\vec{p} + \Delta\vec{p} = \sum_i q_i(\vec{r}_i + \vec{r}_o) \qquad \text{VI.2}$$

unde cu $\Delta\vec{p}$ s-a notat variaţia momentului electric ca urmare a deplasării $\vec{r}_o$. Făcînd diferenţa între relaţiile VI.2 şi VI.1 se obţine

$$\Delta\vec{p} = \sum_i q_i\vec{r}_o = \vec{r}_o \sum_i q_i$$

Deci $\Delta\vec{p}$ este zero dacă sarcina totală $\sum_i q_i$ este nulă. Momentul electric $\vec{p}$ este, în acest caz, independent de alegerea punctului de referanţă.

Momentul de dipol se poate scrie sub altă formă dacă se introduc centrele sarcinilor pozitive şi negative, care se defi-

nesc prin relaţiile:

$$\langle\vec{r}^+\rangle = \frac{\sum_i q_i^+ \vec{r}_i^+}{\sum_i q_i^+} \; ; \langle\vec{r}^-\rangle = \frac{\sum_i q_i^- \vec{r}_i^-}{\sum_i q_i^-} \qquad \text{VI.3}$$

unde $\vec{r}_i^+$ defineşte poziţia sarcinii q^+ iar $\vec{r}_i^-$ defineşte poziţia sarcinii q_i^-. Energia de interacţiune a moleculei cu un cîmp de potenţial electrostatic V(r) este:

$$E = \sum_i \left[q_i^- V(\vec{r}_i^-) + q_i^+ V(\vec{r}_i^+)\right] \qquad \text{VI.4}$$

Pentru un cîmp uniform avem:

$$V(r) = -(\vec{\mathcal{E}}.\vec{r}) \qquad \text{VI.5}$$

prin urmare relaţia VI.4 se scrie:

$$E = -\vec{\mathcal{E}} \sum_i (q_i^- \vec{r}_i^- + q_i^+ \vec{r}_i^+) \qquad \text{VI.6a}$$

Dacă notăm $q^+ = \sum_i q_i^+$ şi $q^- = \sum_i q_i^-$, ecuaţia VI6a devine:

$$E = -\vec{\mathcal{E}}\left[q^+ \langle\vec{r}^+\rangle + q^- \langle\vec{r}^-\rangle\right] \qquad \text{VI.6}$$

Pentru o moleculă neutră $q^+ = -q^- = q$ deci

$$E = q\vec{\mathcal{E}}\left[\langle\vec{r}^-\rangle - \langle\vec{r}^+\rangle\right] \qquad \text{VI.7}$$

Intr-o moleculă simetrică, centrul sarcinilor negative coincide cu centrul sarcinilor pozitive.

$$\langle\vec{r}^+\rangle = \langle\vec{r}^-\rangle \qquad \text{VI.8}$$

In acest caz, ecuaţia VI.7 arată că pentru cîmpuri electrice uniforme şi suficient de slabe (cînd nu se schimbă condiţia

VI.8), energia de interacţiune între moleculele simetrice şi aceste cîmpuri, este nulă. Expresia VI.7 se poate scrie sub forma:

$$E = -(\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}) = -p\mathcal{E}\cos\Theta \qquad VI.9$$

unde

$$\vec{p} = \sum_i (q_i^+ \vec{r}_i^+ + q_i^- \vec{r}_i^-) = q\left[\langle \vec{r}_i^+ \rangle - \langle \vec{r}_i^- \rangle\right] \qquad VI.9a$$

este momentul dipolar al moleculei iar Θ este unghiul între acest moment şi cîmpul electric $\vec{\mathcal{E}}$.

Rezultă că moleculele pentru care centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative, prezintă un moment dipolar electric permanent. Moleculele simetrice cum ar ficele formate din doi atomi identici, H_2, O_2, Cl_2 etc. nu prezintă un astfel de moment. Existenţa sau lipsa momentului de dipol electric la o moleculă constituie un criteriu pentru a aprecia dacă molecula respectivă este simetrică sau asimetrică. Dacă pentru moleculele biatomice HCl, HI, BrK, HB etc este evident că sînt simetrice, pentru molecule ca H_2O, CS_2, CO_2, pentru care putem presupune că au o structură liniară A-B-A, nu este evident dacă sînt simetrice sau nu. Acest lucru se verifică determinînd, experimental, momentele de dipol electric.

Avînd în vedere că sarcina electronului este $1,6.10^{-19}$C iar diametrul moleculelor simple este de ordinul de mărime a 10^{-10} m, rezultă că momentul dipolar al moleculelor polare este de ordinul de mărime a 10^{-29}C.m. Unitatea de măsură pentru momente dipolare este:

$$1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{U.E.S. cm.} = 3,33.10^{-30} \text{ C.m.}$$

VI.2. Polarizatia de deplasare

Procesele care au loc în dielectrici sub acţiunea unui cîmp electric sînt înglobate sub denumirea generală de polarizare. Presupunem că un gaz nepolar (moleculele nu prezintă moment dipolar permanent) este plasat într-un cîmp electric continuu $\vec{\mathcal{E}}$. Sub acţiunea acestui cîmp sarcinile pozitive ale moleculelor sînt deplasate în sensul cîmpului iar sarcinile negative, în sens invers. Moleculele se comportă ca mici dipoli deci gazul se polarizează. Starea de polarizare a gazului se poate caracteriza prin "polarizaţia de deplasare" care este o mărime numeric egală cu momentul electric dipolar (indus) al unităţii de volum. Deplasarea sarcinilor de către cîmpul inductor este independentă de forţele moleculare astfel încît polarizaţia de deplasare nu depinde de temperatură.

VI.2.a. Constanta dielectrică şi polarizatia moleculelor

Pentru dielectrici omogeni şi izotropi (dielectrici "perfecţi"), există o relaţie de proporţionalitate între polarizaţie ($\vec{P}$) şi cîmpul electric $\vec{\mathcal{E}}$. Să stabilim această relaţie.

Să considerăm un condensator plan (Fig.VI.1) cu suprafeţele armăturilor suficient de mari pentru a neglija efectele de margine. Pentru început considerăm că acest condensator este plasat în vid. Notăm cu V potenţialul aplicat şi cu C_o, capacitatea electrică. Să notăm sarcina electrică pe cele două armături cu +Q, respectiv cu -Q.

In aceste condiţii:

$$C_o = \frac{Q}{V} \qquad VI.10$$

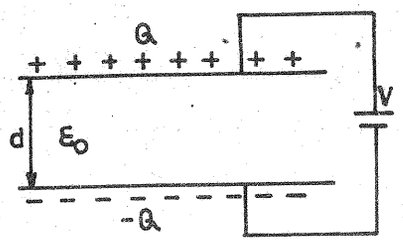


Fig.VI.1.Condensator plan plasat în vid.

Presupunem acum că spaţiul dintre plăci este umplut cu un mediu izotrop pe care îl vom considera,pentru început,nepolar. Substanţa plasată în cîmp suferă o polarizare egală cu PS, aceasta fiind pozitivă sau negativă în funcţie de polaritatea plăcilor (fig.VI.2). Sarcina electrică pe suprafaţa plăcilor condensatorului este (Q + PS) respectiv -(Q+PS). Capacitatea, în aceste condiţii, este:

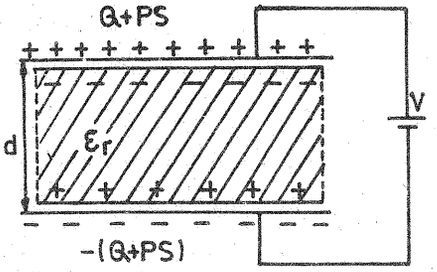


Fig.VI.2.Condensator plan plasat într-un mediu izotrop, nepolar.

$$C = \frac{Q + PS}{V} \qquad \text{VI.11}$$

Permitivitatea relativă (statică) a substanţei dintre plăcile condensatorului este:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_o} = \frac{Q + PS}{Q} = 1 + \frac{PS}{Q} \qquad \text{VI.12}$$

Dar din relaţia VI.1o

$$Q = V \cdot C_o \qquad \text{VI.13a}$$

sau încă

$$Q = V \cdot \frac{\varepsilon_o S}{d} \qquad \text{VI.13}$$

d fiind distanţa dintre plăcile condensatorului, iar $\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12}$ F/m permitivitatea vidului.

Folosind relaţiile VI.12 şi VI.13 obţinem

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{P}{V \frac{\varepsilon_o}{d}} \qquad \text{VI.14}$$

sau

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{P}{\varepsilon_o \mathcal{E}} \qquad \text{VI.15}$$

unde P este densitatea de sarcină indusă pe suprafaţă,egală numeric cu momentul electric indus al unităţii de volum, deci este mărimea polarizaţiei. Din VI.15 rezultă

$$\vec{P} = (\varepsilon_r - 1)\, \varepsilon_o \vec{\mathcal{E}} \qquad \text{VI.16a}$$

Polarizaţia o putem exprima şi în alt mod. Notăm cu n_o numărul de molecule din unitatea de volum a substanţei care se găseşte în cîmp. Sub acţiunea cîmpului electric, fiecare moleculă prezintă un moment indus

$$\vec{P}_1 = \alpha \vec{\mathcal{E}}_L \qquad \text{VI.17}$$

unde $\vec{\mathcal{E}}_L$ este cîmpul electric local care acţionează,efectiv, asupra moleculei şi care diferă de cîmpul aplicat $\vec{\mathcal{E}}$. Coeficientul α se numeşte polarizabilitate electrică care, pentru molecule izotrope (simetrie sferică) este o constantă. Polarizaţia $\vec{P}$, se poate scrie sub forma:

$$\vec{P} = n_o \alpha \vec{\mathcal{E}}_L \qquad \text{VI.18}$$

Pentru a scrie explicit expresia polarizaţiei, trebuie să cunoaştem expresia cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}_L$.

VI.2.b.Cîmpul efectiv care acţionează asupra moleculelor

Să ne imaginăm o sferă delimitată în [illegible] (fig.VI.

cu centrul în punctul A şi care are o rază mică în comparaţie cu dimensiunile condensatorului, dar mare în comparaţie cu dimensiunile moleculelor. Mediul din exteriorul sferei îl considerăm omogen, cu permitivitate ε_r iar mediul din interiorul sferei îl tratăm ca fiind format din molecule individuale.

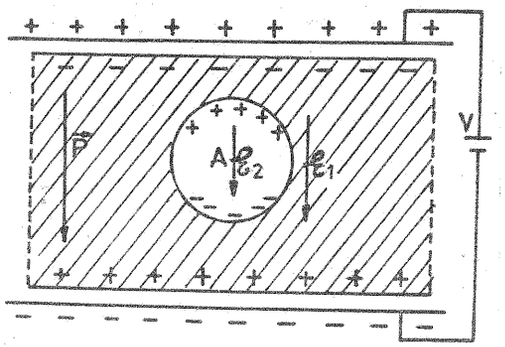


Fig.VI.3.Polarizarea unui mediu omogen şi cîmpul sarcinilor de polarizare care acţionează asupra moleculelor din sfera delimitată în dielectric.

Cîmpul care acţionează asupra moleculei situată în punctul A, îl vom scrie ca o sumă de trei termeni:

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}}_1 + \vec{\mathcal{E}}_2 \qquad \text{VI.19}$$

Primul termen este cîmpul datorit sarcinilor de pe plăcile condensatorului $\mathcal{E} = \frac{V}{d}$, cîmpul extern conţinut în relaţia VI.15).

Al doilea termen este cîmpul datorit sarcinilor de polarizare a suprafeţei sferice, deci cîmpul din interiorul cavităţii.Acest cîmp se calculează astfel:

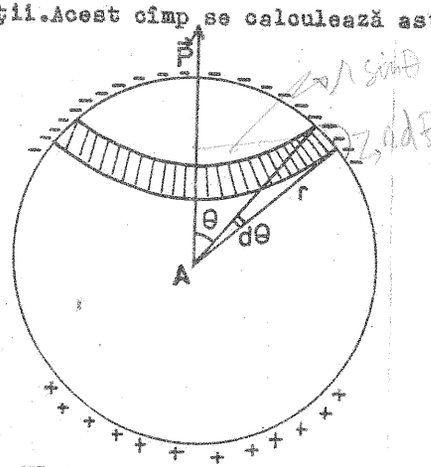


Fig.VI.4.Calculul cîmpului într-o cavitate sferică dintr-un mediu uniform polarizat.

Considerăm un element din suprafaţa sferică, definit de unghiurile θ şi $\theta + d\theta$ (fig. VI.4). Densitatea de sarcină pe această suprafaţă este componenta normală a polarizaţiei şi anume $P_n = P \cos\theta$. Elementul de suprafaţă considerat are aria:

$$dS = 2\pi r^2 \sin\theta\, d\theta$$

Cîmpul produs de sarcina de pe acest element de suprafaţă, în punctul A, în direcţia lui $\vec{P}$, este :

$$d\mathcal{E}_1 = \frac{P_n \cdot dS \cdot \cos\theta}{4\pi\varepsilon_o r^2} \qquad \text{VI.2o}$$

Integrînd pentru toate valorile lui θ, obţinem :

$$\mathcal{E}_1 = \int_o^{\pi} \frac{2\pi r^2 \sin\theta\, d\theta \cdot P\cos^2\theta}{4\pi\varepsilon_o r^2} = \frac{P}{3\varepsilon_o} \qquad \text{VI.21}$$

sau

$$\vec{\mathcal{E}}_1 = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_o} \qquad \text{VI.22}$$

Al treilea termen din relaţia VI.19 este cîmpul datorit dipolilor moleculari din interiorul cavităţii sferice. Acest cîmp este, în general, greu de calculat căci trebuie să se cunoască distribuţia moleculelor în cavitatea sferică. Intr-un caz special însă, cînd putem considera că moleculele din cavitatea sferică formează un gaz ideal, cîmpul $\mathcal{E}_2 = 0$. In această aproximaţie rezultă, pentru cîmpul local $\vec{\mathcal{E}}_L$, expresia :

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \vec{\mathcal{E}} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_o} \qquad \text{VI.23}$$

Din VI.16 şi VI.23 rezultă :

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}}\frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{3\varepsilon_o} \qquad \text{VI.24}$$

sau

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \vec{\mathcal{E}}/3\,(\varepsilon_r + 2) \qquad \text{VI.25}$$

formula lui Lorentz pentru cîmpul local care acţionează asupra unei molecule.

Din relaţiile VI.16, VI.18 şi VI.25 rezultă :

$$n_0 \alpha \mathcal{E}/3 \,(\varepsilon_r + 2) = \mathcal{E}(\varepsilon - \varepsilon_0) \qquad \text{VI.26}$$

sau

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3} \qquad \text{VI.27}$$

Dacă înlocuim în VI.27 $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, obţinem :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\varepsilon_0} \qquad \text{VI.28}$$

relaţie care exprimă legătura între permitivitatea mediului şi polarizabilitatea acestuia. Notînd cu ρ densitatea substanţei, cu $\mathcal{N}$ nr. lui Avogadro şi cu M masa molară, avem $n_0 = \frac{\mathcal{N}}{M}\rho$. Cantitatea

$$\mathcal{P}_d = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\mathcal{N}\alpha}{3\varepsilon_0} \qquad \text{VI.29}$$

reprezintă <u>polarizaţia molară</u> de deplasare. Aceasta este relaţia lui Clausius Mosotti sau relaţia lui Lorentz. Denumirea de polarizaţie molară nu este cea mai potrivită deoarece ea nu corespunde unei polarizaţii. Mărimea $\mathcal{P}_d$ se exprimă în metri cubi.

Polarizaţia indusă în molecule este datorită atît deplasării electronilor cît şi deplasării (ionilor) nucleelor. De aceea polarizaţia molară de deplasare o putem scrie sub forma:

$$\mathcal{P}_d = \mathcal{P}_e + \mathcal{P}_a \qquad \text{VI.30}$$

unde $\mathcal{P}_e$ este polarizaţia molară electronică iar $\mathcal{P}_a$ este polarizaţia molară atomică. In general însă $\mathcal{P}_a$ este mult mai

mic decît $\mathcal{P}_e$. Pentru CO_2, de exemplu, $\mathcal{P}_e = 6{,}39.10^{-6}\ m^3$ iar $\mathcal{P}_a = 0{,}69.10^{-6}\ m^3$.

VI.3. <u>Anizotropia de polarizabilitate</u>

Cum s-a menţionat în paragrafele precedente, momentul dipolar indus $\vec{p}_i$ al unei molecule este proporţional cu cîmpul electric local, efectiv (rel.VI.17).

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{\mathcal{E}}_L$$

Constanta α este polarizabilitatea electrică. Această relaţie este valabilă numai pentru molecule **izotrope**; în aceste condiţii α este o mărime scalară. Pentru moleculele anizotrope, componentele momentului de dipol indus $\vec{p}_i$ sînt combinaţii liniare ale componentelor cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}_L(\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3)$:

$$\begin{aligned} p_1 &= (\alpha_{11}\mathcal{E}_1 + \alpha_{12}\mathcal{E}_2 + \alpha_{13}\mathcal{E}_3) \\ p_2 &= (\alpha_{21}\mathcal{E}_1 + \alpha_{22}\mathcal{E}_2 + \alpha_{23}\mathcal{E}_3) \\ p_3 &= (\alpha_{31}\mathcal{E}_1 + \alpha_{32}\mathcal{E}_2 + \alpha_{33}\mathcal{E}_3) \end{aligned} \qquad \text{VI.31}$$

Cele nouă mărimi α_{ij} care determină momentul indus $\vec{p}_i$, definesc tensorul polarizabilităţii

$$\alpha_{ij} = \begin{matrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{matrix} \qquad \text{VI.32}$$

care caracterizează capacitatea moleculelor de a se polariza, după diverse direcţii, sub acţiunea cîmpului electric. Mărimile

α_{11}, α_{22}, α_{33} sînt componentele diagonale ale tensorului iar α_{ij}, cu $i \neq j$, sînt componentele nediagonale.

Se poate arăta că acest tensor este simetric, ($\alpha_{12} = \alpha_{21}$, $\alpha_{23} = \alpha_{32}$, $\alpha_{31} = \alpha_{13}$) şi deci este caracterizat prin următoarele 6 componente : α_{11}, α_{22}, α_{33}, α_{12}, α_{23}, α_{31}. Dar totdeauna se pot alege axe mobile, legate de moleculă, în aşa fel încît componentele nediagonale $\alpha_{12} = \alpha_{21}$, $\alpha_{23} = \alpha_{32}$ şi $\alpha_{31} = \alpha_{13}$ să se anuleze. În acest caz, grupul de relaţii VI.31 capătă forma simplă :

$$p_1 = \alpha_{11} \mathcal{E}_1 = \alpha_x \mathcal{E}_x$$
$$p_2 = \alpha_{22} \mathcal{E}_2 = \alpha_y \mathcal{E}_y \qquad \text{VI.33}$$
$$p_3 = \alpha_{33} \mathcal{E}_3 = \alpha_z \mathcal{E}_z$$

De-a lungul acestor axe, numite axe principale de polarizabilitate, momentul indus este proporţional cu componentele cîmpului. După direcţii care nu coincid cu axele principale, momentul de dipol indus nu coincide cu direcţia cîmpului :

$$\vec{p}_i = \sum_j \alpha_{ij} \vec{\mathcal{E}}_j \qquad \text{VI.34}$$

In cazul gazelor, moleculele se pot roti liber în spaţiu şi putem defini valoarea medie a polarizabilităţii $\bar{\alpha}$, după toate direcţiile.

$$\bar{\alpha}_{11} = \bar{\alpha}_{22} = \bar{\alpha}_{33} = \bar{\alpha}; \quad \bar{\alpha}_{ij} = 0 \quad \text{dacă } i \neq j \qquad \text{VI.35}$$

In tabelul VI.2 prezentăm valoarea polarizabilităţii medii pentru cîteva substanţe gazoase :

Tabel VI.2

Polarizabilitatea ($\bar{\alpha}$ F.m^2) x 1o^{4o}					
He	0,22	H_2	0,91	CH_4	2,86
Ne	0,43	O_2	1,72	H_2O	1,58
A	1,79	Cl_2	4,95	HCl	2,82
Kr	2,71	CO_2	3,23	HBr	3,84
Xe	4,4o	N_2	1,94	NH_3	2,6o

VI.4, Molecule polare şi polarizaţia Debye. (polarizaţia de orientare)

Moleculele polare ale unui gaz sînt supuse unei mişcări de agitaţie termică. Datorită acestui fapt, în absenţa unui cîmp electric, momentele de dipol sînt orientate cu aceeaşi probabilitate în toate direcţiile din spaţiu. Şocurile între molecule schimbă, în fiecare moment, direcţia momentelor dipolare. Dacă un cîmp electric exterior omogen $\vec{\mathcal{E}}$ tinde să orienteze momentele dipolare ale moleculelor în aşa fel încît energia potenţială să fie minimă, agitaţia termică se opune acestei acţiuni.

Să presupunem că fiecare moleculă posedă un moment permanent $\vec{p}$ şi neglijăm momentul indus $\vec{p}_i$ care poate fi mic în raport cu $\vec{p}$. Intr-un cîmp electric $\vec{\mathcal{E}}$ omogen (Fig.VI.5).

$$E = -(\vec{p}.\vec{\mathcal{E}}_L) = -p\mathcal{E}_L \cos\theta \qquad \text{VI.36}$$

$\vec{\mathcal{E}}_L$ fiind cîmpul efectiv care acţionează asupra moleculei, calculat prin formula lui Onsager*)

*)Nora Hill W.Vaughan, A.Price, M.Davies-Dielectric Properties and Molecular Behaviour 1969
E.Durand - Electrostatique III (Méthodes de calcul diélectriques), 1966, Paris, pag.279-295

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\vec{\mathcal{E}} = \frac{3(\varepsilon_0 + \chi)}{3\varepsilon_0 + 2\chi}\cdot\vec{\mathcal{E}} \qquad \text{V.37}$$

unde $\chi = \varepsilon - \varepsilon_0$ este susceptibilitatea electrică a substanţei, iar $\vec{\mathcal{E}}$ este cîmpul electric uniform extern. In cazul în care sistemul, care posedă un număr foarte mare de molecule, este la echilibru termic, numărul de molecule care au energia E este proporţional cu exp,(- E/kT), T fiind temperatura absolută iar k = 1,38o.10^{-23} j.K^{-1}, constanta lui Boltzman.

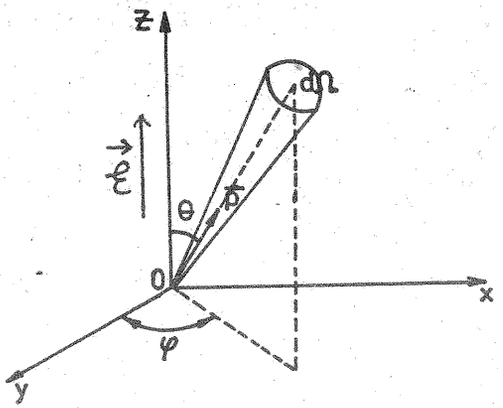


Fig.VI.5.Calculul polarizaţiei de orientare(Debye).

Numărul dn_o de molecule din unitatea de volum, care au momentul dipolar conţinut în unghiul solid $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ este

$$dn_o = C.\ \exp(-E/kT)\ d\Omega \qquad \text{VI.38}$$

Constanta C o determinăm din condiţia

$$n_o = C \int \exp(-E/kT)\ d\Omega \qquad \text{VI.39}$$

n_o fiind numărul de molecule din unitatea de volum.

Polarizaţia în direcţia cîmpului $\vec{\mathcal{E}}$ considerat

paralel cu axa ox, este :

$$P_{\mathcal{E}} = \int p\,dn_o \cos\theta \qquad \text{VI.40}$$

sau

$$P_{\mathcal{E}} = C \int p \cos\theta \cdot e^{-E/kT}\, d\Omega \qquad \text{VI.41}$$

Tinînd seama de (VI.39) obţinem :

$$P_{\mathcal{E}} = n_o p \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \exp.\left(\frac{p\mathcal{E}_L}{kT}\cos\theta\right) \sin\theta\, d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp.\left(\frac{p\mathcal{E}_L}{kT}\cos\theta\right) \sin\theta\, d\theta} \qquad \text{VI.42}$$

Notînd

$$x = \frac{p\mathcal{E}_L}{kT} \qquad \text{VI.43}$$

relaţia VI.42 se poate scrie sub forma :

$$P_{\mathcal{E}} = n_o p \frac{1}{J_x} \cdot \frac{\partial J_x}{\partial x} \qquad \text{VI.44}$$

cu

$$J_x = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp(x\cos\theta).\sin\theta\, d\theta \qquad \text{VI.45a}$$

Stabilind limitele şi integrînd, se obţine :

$$J_x = \frac{2\pi}{x}\int_{-x}^{+x} e^x\, dx = \frac{4\pi}{x}\,\mathrm{sh}x \qquad \text{VI.45}$$

Tinînd seama de această expresie, relaţia VI.44 devine :

$$P_{\mathcal{E}} = P_o\left[\mathrm{ctgh}x - \frac{kT}{p\mathcal{E}_L}\right] \qquad \text{VI.46}$$

unde $P_o = n_o p$ este polarizaţia în cazul cînd toate moleculele ar fi orientate în direcţia cîmpului (în absenţa agitaţiei termice).

Expresia $\mathcal{L}(x) = \left[\coth x - \frac{kT}{p\mathcal{E}_L} \right]$ este funcţia lui Langevin iar formula VI.46 este formula lui Langevin - Debye. O relaţie analoagă a fost stabilită de Langevin la studiul intensităţii de magnetizare, iar Debye a extins teoria lui Langevin la moleculele polare. In figura VI.6 este reprezentată, calitativ, funcţia $P_\mathcal{E}$ / Cînd $p\mathcal{E}_L \gg kT$ se obţine o satura-

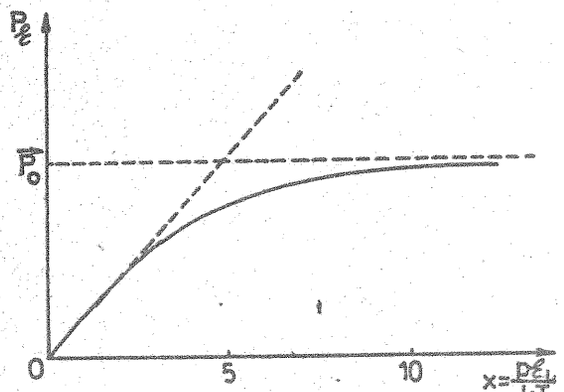


Fig.VI.6. Variaţia polarizaţiei de orientare $P_\mathcal{E}$ în funcţie de $x = \frac{p\mathcal{E}_L}{kT}$

ţie. Cazul $x \ll 1$, care se realizează practic, corespunde începutului curbei. Dacă considerăm, de exemplu, $p \simeq 3.10^{-30}$ C.m., pentru a avea $x = 1$, trebuie să avem:

$$\mathcal{E}_L = T \cdot \frac{k}{p} = T \, \frac{10^{-23}.1,38}{3.10^{-30}} \simeq 4,5.10^6 T \; V.m^{-1}$$

deci cîmpuri de ordinul mai multor milioane de volţi pe metru.

Pentru $x \ll 1$ putem scrie:

$$\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots}{x + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{120} + \dots} \simeq$$

$$\simeq \frac{1}{x}\left[1 + \frac{x^2}{2} + \frac{7}{360} x^4\right] \cdot \left[1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24}\right] = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \qquad \text{VI.47}$$

In aceste condiţii polarizaţia, în direcţia cîmpului, este :

$$P_\mathcal{E} = n_o p \left(\frac{x}{3} - \frac{x^3}{45}\right) = \frac{1}{3} \frac{n_o p^2}{kT} \mathcal{E}_L - \frac{1}{45} \mathcal{E}_L^3 \frac{n_o p^4}{k^3 T^3} + \dots \qquad \text{VI.48}$$

Pentru cîmpuri uzuale ($x \ll 1$) putem reţine doar primul termen, deci

$$\vec{P}_\mathcal{E} = \frac{1}{3} \frac{n_o p^2}{kT} \cdot \vec{\mathcal{E}}_L \qquad \text{VI.49}$$

In acelaşi mod se pot calcula şi componentele polarizaţiei după axele Ox şi Oy dar acestea rezultă egale cu zero deoarece conţin integrale de tip $\int_0^{2\pi} \sin\varphi \, d\varphi$ sau $\int_0^{2\pi} \cos\varphi \, d\varphi$ care sînt nule.

Inlocuind în relaţia VI.49 polarizaţia $\vec{P}_\mathcal{E}$ prin $(\varepsilon - \varepsilon_o)\vec{\mathcal{E}}$ şi cîmpul $\vec{\mathcal{E}}_L$ prin expresia lui Onsager, găsim :

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_o)(2\varepsilon + \varepsilon_o)}{3\varepsilon} = \frac{n_o p^2}{3kT} \qquad \text{VI.50}$$

In acest caz polarizaţia molară de orientare $\mathcal{P}_o$ este :

$$\mathcal{P}_o = \frac{M}{\rho} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_o)}{\varepsilon + 2\varepsilon_o} = \frac{N_A p^2}{3kT} \cdot \frac{3\varepsilon}{(\varepsilon + 2\varepsilon_o)(2\varepsilon + \varepsilon_o)} \qquad \text{VI.51}$$

sau

$$\mathcal{P}_o = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = N_A \cdot \frac{3\varepsilon_r}{\varepsilon_o (\varepsilon_r + 2)(2\varepsilon_r + 1)} \cdot \frac{p^2}{3kT} \qquad \text{VI.51a}$$

Pentru valori $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} \simeq 1$ rezultă :

$$\mathcal{P}_o = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{p^2}{3kT} \qquad \text{VI.52}$$

POLARIZAŢIE MOLARĂ DE ORIENTARE

VI.5. Prezența simultană a dipolilor permanenți și a dipolilor induși.

Polarizarea indusă este prezentă atît în cazul moleculelor polare cît și în cazul moleculelor nepolare. Deci în cazul moleculelor polare, polarizația trebuie scrisă sub forma:

$$\vec{P} = (n_0 \bar{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{n_0 p^2}{kT}) \cdot \vec{\mathcal{E}}_L \qquad \text{VI.53}$$

unde primul termen reprezintă polarizația indusă iar al doilea, polarizația de orientare. Inlocuind, prin expresiile corespunzătoare, pe $\vec{\mathcal{E}}_L$ și $\vec{P}$, se găsește:

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 = (n_0 \bar{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{n_0 p^2}{kT}) \cdot \frac{3\mathcal{E}}{2\mathcal{E} + \mathcal{E}_0} \qquad \text{VI.53a}$$

Inlocuim $n_0 = \frac{\gamma\mathcal{C}}{M} \cdot \rho$ și obținem, pentru polarizația molară totală, expresia:

$$\mathcal{P} = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0}{\mathcal{E} + 2\mathcal{E}_0} \cdot \frac{M}{\rho} = \gamma\mathcal{C}\left(\bar{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{p^2}{kT}\right) \frac{3\mathcal{E}}{(2\mathcal{E} + \mathcal{E}_0)(\mathcal{E} + 2\mathcal{E}_0)} \qquad \text{VI.54}$$

sau

$$\mathcal{P} = \frac{\mathcal{E}_r - 1}{\mathcal{E}_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \gamma\mathcal{C}\left(\bar{\alpha} + \frac{1}{3} \cdot \frac{p^2}{kT}\right) \frac{3\mathcal{E}_r}{\mathcal{E}_0 (2\mathcal{E}_r + 1)(\mathcal{E}_r + 2)} \qquad \text{VI.54a}$$

In aproximația $\mathcal{E}_r = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \simeq 1$ obținem:

$$\mathcal{P} = \frac{\mathcal{E}_r - 1}{\mathcal{E}_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\gamma\mathcal{C}}{3\mathcal{E}_0}\left(\bar{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{p^2}{kT}\right) = \mathcal{P}_d + \mathcal{P}_o \qquad \text{VI.55}$$

Polarizația molară o putem scrie, deci, sub forma:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_e + \mathcal{P}_{ad} + \mathcal{P}_o \qquad \text{VI.55a}$$

Expresia VI.55 a fost stabilită de Debye și poartă denumirea de formula lui Debye.

In fig.VI.7 se prezintă polarizația molară în funcție de 1/T, pentru cîteva substanțe atît polare(1, 2, 3), cît și nepolare (4). In ambele cazuri, din ordonatele, la origine, se poate deduce polarizația molară de deplasare (de inducție) și polarizabilitatea α.

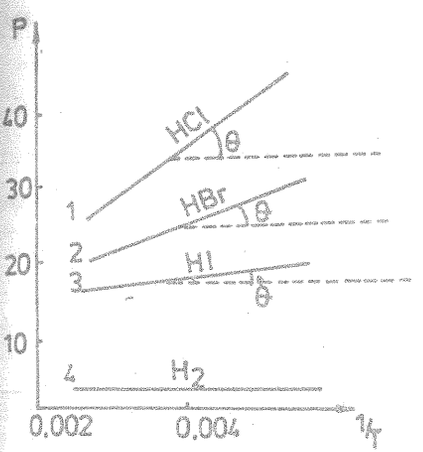


Fig.VI.7. Variația polarizației molare la unele substanțe în funcție de 1/T.

VI.6. Polarizarea în cîmp alternativ

Refracția molară

Polarizarea moleculelor se produce și în cîmp electric alternativ. La frecvențe joase ale cîmpului se manifestă toate cele trei componente ale polarizației molare menționate în paragraful precedent ($\mathcal{P}_e$, $\mathcal{P}_d$, $\mathcal{P}_o$). La frecvențe mari însă dipolii moleculari, datorită inerției, nu reușesc să urmeze alternanțele rapide ale cîmpului și ca urmare, polarizația molară începe să scadă pe măsură ce frecvența cîmpului crește. O scădere apreciabilă apare în domeniul microundelor, domeniu în care contribuția polarizației de orientare devine neglija-

$\mathcal{P}_e$

bilă. In aceste condiţii, polarizaţia măsurată se reduce la polarizaţia de deplasare. Pentru frecvenţe corespunzătoare domeniului infrarog-vizibil, nucleele nu pot oscila cu astfel de frecvenţe deci devine neglijabilă şi contribuţia termenului P_d. Rezultă că pentru frecvenţe corespunzătoare domeniului vizibil (4.10^{14}-7.10^{14} Hz) polarizaţia molară se reduce, practic, la polarizaţia electronică.

Variaţia polarizaţiei cu frecvenţa, măsurată experimental, este ilustrată, în fig.VI.8. Discontinuităţile care apar în I.R. şi în U.V. corespund frecvenţelor proprii ale moleculelor. La aceste frecvenţe se produce absorbţia la rezonanţă.

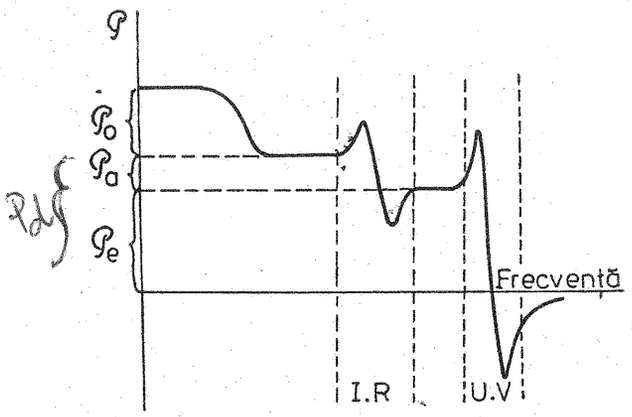


Fig.VI.8. Dependenţa polarizaţiei molare de frecvenţa cîmpului.

Conform teoriei electromagnetice a luminii dată de Maxwell, constanta dielectrică a unei substanţei este legată de indicele de refracţie prin relaţia

$$\varepsilon_r \simeq n^2$$

pentru medii transparente (în afara benzilor de absorbţie). Această relaţie este valabilă numai dacă dipolii induşi asciliază cu frecvenţa luminii. Rezultă că pătratul indicelui de refracţie, măsurat în vizibil sau în U.V., va furniza numai acea parte a constantei dielectrice care se datorează polarizaţiei electronice. Dacă indicele de refracţie se măsoară în I.R., refracţia molară ne dă întreaga polarizaţie de deplasare.

Introducînd în ecuaţia de definiţie a polarizaţiei molare, n^2 în locul constantei dielectrice relative, se obţine refracţia molară

$$\mathcal{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \qquad \text{VI.56}$$

Relaţia VI.56 poartă numele de "formula H.A.Lorentz-R.Lorentz". Refracţia molară, ca şi polarizaţia , este o măsură pentru volumul propriu al moleculelor. Ea se exprimă în m^3.

Refracţia molară variază uşor cu frecvenţa radiaţiei utilizate. Pentru a înlătura această variaţie, se extrapolează indicele de refracţie la frecvenţa egală cu zero ($\lambda \to$ infinit). Pentru majoritatea substanţelor formate din molecule nepolare, corecţia de extrapolare este mică cum rezultă şi din tabelul VI.3 în care se dă refracţia molară a hidrogenului.

Tabel VI.3

Refracţia molară a hidrogenului						
$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	24.700	22.300	18.250	16.960	14.980	$\to 0$
λ Å	4.084	4.360	5.462	5.895	6.710	$\to \infty$
$\mathcal{R}$ 10^5 m^3	2,192	2,120	2,089	2,086	2,072	2,035

Pentru substanţele formate din molecule nepolare,

polarizația atomică se poate obține scăzînd din polarizația molară de deplasare (indusă) $\mathcal{P}_d$, dată de legea lui Clausius-Mosotti, polarizația molară electronică $\mathcal{P}_e$ dată de refracția molară limită. In cazul combinațiilor polare este mai greu de evaluat polarizația atomică cu precizie necesară. Ea se poate, totuși, obține ca diferența între polarizația de deplasare, măsurată prin metoda indicată în paragraful precedent și polarizația electronică, obținută din refracția limită. In tabelul VI.4 prezentăm polarizațiile $\mathcal{P}_\alpha$, $\mathcal{P}_d$, $\mathcal{P}_e$, exprimate în m^3, pentru cîteva gaze.

Tabel VI.4

Gazul	$\mathcal{P}_d = \mathcal{P}_a + \mathcal{P}_e$	$\mathcal{P}_a$	$\mathcal{P}_e = R$
	Molecule nepolare ($\mathcal{P} \cdot 10^6 m^3$)		
H_2	2,05	0,00	2,04
N_2	4,39	0,00	4,39
O_2	3,96	0,00	3,96
CO_2	7,35	0,78	6,54
CH_4	6,53	0,1	6,48
C_2H_6	26,2	1,1	25,1
C_2H_4	10,7	0,4	10,3
C_6H_6	26,2	1,1	25,1
	Molecule polare ($\mathcal{P} \cdot 10^6 m^3$)		
HCN	7,77	0,4	7,36
NH_3	6,2	0,7	5,5

VI.6e Refracția și structura moleculelor

Din ecuația lui Clausius-Mosotti rezultă că polarizația molară electronică este direct proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei, care este o măsură a deformabilității învelișului electronic și a tăriei cu care sînt legați electronii în moleculă. Cum tăria legăturii nu este, practic, influențată de interacțiunile intermoleculare, refracția molară trebuie să aibă aceeași valoare indiferent de starea de agregare a substanței. Experiența arată, în adevăr, că refracția molară depinde puțin de temperatură, presiune și de variația stării de agregare. Tot experimental rezultă că refracția molară a unei combinații chimice complexe, poate fi reprezentată aproximativ ca suma refracțiilor atomilor sau ionilor constituienți.

$$R = \sum R_A \qquad \text{VI.57}$$

unde prin R_A s-au notat refracțiile atomice sau ionice. Deci la substanțele de structură similară, refracția molară se compune aditiv, din refracțiile atomice.

La formarea legăturilor chimice se produce o restructurare importantă a învelișului electronic, deci refracțiile atomice trebuie să depindă de felul legăturilor în care este angajat atomul. Măsurînd refracția molară a substanțelor organice, s-a putut stabili o serie de refracții atomice. S-a constatat că un același atom are refracții atomice diferite dacă este angajat în grupe funcționale diferite sau dacă este legat prin legătură simplă, dublă sau triplă. In tabelul VI.5 prezentăm refracția molară pentru cîteva substanțe, determinată experimental și calculată teoretic din refracțiile atomice. Rezultă că legea aditivității refracției este destul de bine respectată.

Tabel VI.5

Refracţii molare şi verificarea aditivităţii		
Substanţa	$\mathcal{R}.10^6 m^3$	
	Teoretică	Experimentală
CO_2	6,840	6,71
Benzen	26,307	26,18
Etanol	12,96	12,78
Acetonă	16,07	16,17
Cloroform	21,42	21,25

Variaţia refracţiei atomice cu variaţia caracterului legăturii atomului dat, devine evidentă dacă se ţine seama că refracţia atomilor uşori este condiţionată, în mare parte, de electronii exteriori. Cînd se trece de la o legătură de un tip la o legătură de alt tip, variază şi rigiditatea legăturii electronilor de valenţă, în moleculă,ceea ce se manifestă în variaţia refracţiei atomice. In tabelul VI.6 prezentăm refracţiile unor atomi sau a unor legături.

Tabel VI.6

Atom(legătură)	Refracţia ($\mathcal{R}_{10^6 m^3}$)	Atom(legătură)	Refracţia ($\mathcal{R}.10^6 m^3$)
H	1,100	I	13,900
F	0,997	C	2,418
Cl	5,967		
Br	9,865		
O hidroxilic	1,525	Legătură dublă C = C	1,733
O eteric	1,643	Legătură triplă C ≡ C	2,398
O carbonilic	2,211		
N primar	2,322		
N terţiar	2,840		

O altă metodă de reprezentare a refracţiei molare este aceea de a atribui valori determinate ale refracţiei, diferitelor legături în moleculă şi nu atomilor individuali, cum rezultă şi din tabelul VI.7.

Tabelul VI.7

Refracţiile legăturilor $\mathcal{R}.10^6 m^3$					
H - H	2,08	C = C	4,15	C - F	1,60
C - H	1,705	C ≡ C	6,025	C - Cl	6,57
N - H	1,87	N - C	1,55	C - Br	9,47
O - H	1,88	O - C	1,42	C - I	14,51
C - C	1,209	O = C	3,42		

O concordanţă bună între valorile calculate şi cele măsurate ale refracţiei molare, observată în majoritatea cazurilor, arată că refracţia molară a diferitelor combinaţii chimice poate fi precalculată cu o bună precizie. Acest lucru permite să se folosească măsurătorile refractometrice ca metodă de cercetare a structurii moleculelor. Cu ajutorul refracţiei molare se poate stabili prezenţa şi numărul de legături complexe în moleculă, caracterul legăturilor oxigenului, azotului etc.

Pentru exemplificare să presupunem că molecula de CO_2 este ionică, adică este formată din ionii C^{4+} şi O^{2-}.Folosind refracţiile acestor ioni (0,034 şi 9,88), se obţine, pentru refracţia molară a CO_2,valoarea 19,76. Determinările experimentale arată însă că această refracţie este în realitate doar 6,71. Dacă însă calculăm $R(CO_2)$ în ipoteza că molecula are o structură atomică, atunci se obţine o concordanţă foarte bună între valoarea experimentală (6,71) şi valoarea calculată(6,84).

De aici se trage concluzia că molecula de CO_2 are o structură atomică.

Măsurătorile refractometrice au o importanţă deosebită şi pentru energetica moleculelor. Posibilitatea de a atribui fiecărei legături o anumită fracţiune de refracţie, permite să se aprecieze gradul de tărie a diferitelor legături, în moleculă, după mărimea refracţiilor corespunzătoare. O legătură tare, de exemplu, presupune electroni fixaţi rigid, ceea ce înseamnă că partea de refracţie condiţionată de ei, este mică.

La sistemele conjugate şi aromatice se observă abateri mari ale refracţiei molare de la aditivitate, ceea ce indică tăria deosebită a acestor legături. Particularitatea caracteristică a legăturilor conjugate este "egalizarea" lor într-o măsură mai mare sau mai mică, care constă în faptul că diferenţa dintre legăturile simple şi duble dispare într-o anumită măsură. Acest lucru este dovedit atît de datele experimentale chimice cît şi de rezultatele măsurătorilor fizice, cum ar fi distanţele interatomice, tăria legăturilor, forţele elastice care acţionează între atomi, refracţia, determinarea frecvenţelor vibraţiilor proprii ale moleculei etc. Toate aceste date dovedesc că densitatea norului electronic corespunzătoare legăturii simple, în sistemul de legături conjugate, este mai mare decît densitatea norului electronic a unei legături simple izolate şi mai mică decît a unei legături duble, izolate; este deci intermediară. Gradul de egalizare a legăturilor în sisteme conjugate, în lanţ, este cu atît mai mare cu cît lanţul este mai lung, fapt care trebuie să se lege de omogenitatea mai mare a grupelor moleculare cu lanţ lung. Aşa se explică faptul că într-o moleculă de benzen, formată din şase grupe CH identice, legăturile se de-

vedesc a fi complet egalizate şi molecula posedă un înalt grad de simetrie (axă de simetrie de ordinul şase).

VI.7. Anizotropia de polarizabilitate şi structura moleculelor

Cu excepţia moleculelor perfect simetrice, polarizabilitatea este o funcţie de direcţie, adică molecula prezintă o anizotropie a polarizabilităţii. Aceasta se poate caracteriza cu ajutorul "elipsoidului de polarizabilitate" care se obţine în felul următor; în centrul de greutate al moleculei se aplică un vector, avînd lungimea proporţională cu polarizabilitatea moleculei. Cînd acest vector de polarizabilitate parcurge toate orientările posibile, vîrful său descrie suprafaţa unui elipsoid. Semiaxele elipsoidului se numesc polarizabilităţi principale.

De-a lungul axelor principale de polarizabilitate, care formează un triedru triortogonal O x y z, molecula se polarizează în mod diferit, însă după direcţia componentelor cîmpului. Dacă, de exemplu, cîmpul este orientat după axa Ox, momentul indus $\vec{p}$ este orientat tot după axa Ox şi polarizabilitatea α_x are o anumită valoare.

După direcţii care nu coincid cu axele principale, momentul de dipol $\vec{p}$ nu coincide cu direcţia cîmpului (fig.VI.9). Admitem că componentele cîmpului după axele Ox şi Oy sînt egale ($\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y$). Deoarece $\alpha_x \neq \alpha_y$ (moleculă anizotropă), $\vec{p}_x \neq \vec{p}_y$. In cazul cînd $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$ (polarizabilitatea nu depinde de direcţie), elipsoidul polarizabilităţii se transformă într-o sferă (molecule simetrice). In cazul $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$, tensorul de polarizabilitate îşi păstrează forma pentru orice

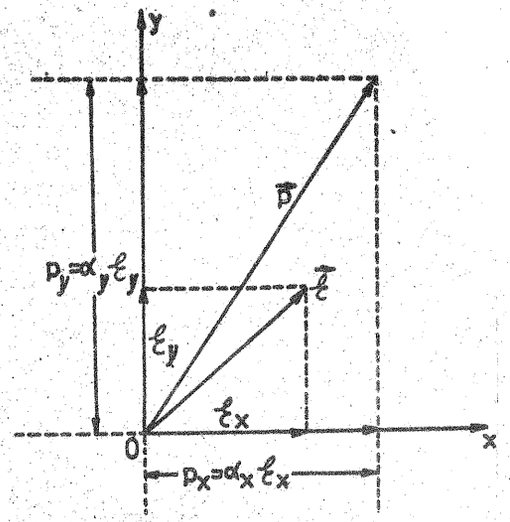


Fig.VI.9.Componentele momentului de dipol indus după axele principale de polarizabilitate.

rotire a sistemului mobil în jurul axei Oz; elipsoidul de polarizabilitate devine un elipsoid de rotaţie în jurul axei Oz.

La moleculele biatomice anizotropia de polarizabilitate se caracterizează printr-un elipsoid de rotaţie, cele două polarizabilităţi principale, perpendiculare pe axa moleculei, fiind egale.

Polarizabilitatea medie $\bar{\alpha}$ care intervine în expresia polarizaţiei molare de deplasare P_d, este media aritmetică a polarizabilităţilor principale.

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \qquad \text{VI.58}$$

care se poate determina prin determinarea polarizaţiei molare, în condiţiile, în care, moleculele nu sînt orientate în spaţiu ci . . . ază la întîmplare. Pentru a determina, separat, pola-

rizabilităţile principale, trebuie să se folosească şi alte fenomene fizice care să ne furnizeze relaţiile necesare; se poate, de exemplu, recurge la difuzia luminii şi la efectul Kerr.

VI.7a. Difuzia luminii

Una din manifestările anizotropiei de polarizabilitate, este depolarizarea luminii difuzate. Gradul de depolarizare permite, în anumite cazuri, să se determine polarizabilităţile principale ale moleculei, ce caracterizează elipsoidul de polarizabilitate.

Dacă un fascicul luminos trece printr-un mediu transparent (soluţii moleculare sau lichide şi gaze pure), are loc o difuzie a luminii, fenomen numit difuzie moleculară sau difuzie Rayleigh. Datorită difuziei, intensitatea luminii transmise prin mediul transparent este atenuată după o lege exponenţială.

$$I = I_0 e^{-\delta d} \qquad \text{VI.59}$$

în care I şi I_0 reprezintă intensitatea luminii transmise, respectiv, a celei incidente, d este grosimea stratului iar δ este coeficientul de turbiditate dat de formula lui Rayleigh.

$$\delta = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 n_0 \bar{\alpha}^2 \qquad \text{VI.60}$$

In relaţia VI.60, λ este lungimea de undă a luminii, n_0 este numărul de particule pe unitate de volum iar $\bar{\alpha}$ este polarizabilitatea medie a moleculei.

Considerăm un fascicul de lumină care se propagă după axa Ox (fig.VI.10). Dacă lumina este nepolarizată, vectorul electric va oscila în toate direcţiile dintr-un plan perpendicular pe axa Ox. Vectorul luminos (electric) al radiaţiei

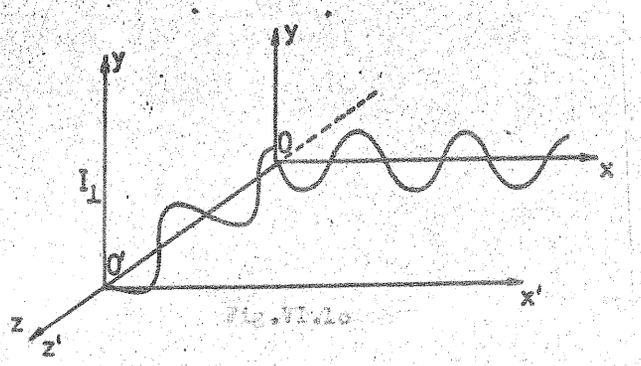


Fig. VI.10

Fig.VI.10

incidente induce, în moleculele izotrope, un moment de dipol conţinut în planul yoz indiferent de orientarea moleculei în spaţiu. Analizînd, cu dispozitive adecvate, lumina difuzată într-o direcţie perpendiculară pe direcţia fasciculului incident, constatăm că aceasta este polarizată liniar. Un observator situat în punctul O', măsoară intensitatea $I_\perp$, radiaţia difuzată avînd vectorul electric perpendicular la direcţia fasciculului incident, deci conţinut în planul yoz.

Dacă molecula prezintă o anizotropie de polarizabilitate, atunci direcţia momentului indus în moleculă depinde de orientarea moleculei în spaţiu. In această situaţie, momentul dipolar indus nu va mai fi situat în planul y_o_z ci va face un unghi cu acesta. Vom avea deci o componentă a momentului dipolar conţinută în planul yoz şi o altă componentă orientată după axa Ox. Un observator situat pe axa oz în punctul O' de exemplu, va înregistra de data aceasta, o depolarizare parţială a luminii difuzate. Gradul de depolarizare a luminii difuzate Δ se defineşte prin raportul

$$\Delta = \frac{I_{\parallel}}{I_\perp} \qquad \text{VI.61}$$

unde prin $I_{\parallel}$ s-a notat intensitatea radiaţiei difuzate a cărui vector electric oscilează paralel cu direcţia fasciculului incident, iar prin $I_\perp$, intensitatea radiaţiei difuzate a cărui vector electric oscilează perpendicular pe această direcţie.

Folosind expresiile care ne dau intensităţile luminii difuzate $I_{\parallel}$ şi $I_\perp$, proporţionale cu pătratele momentelor dipolare corespunzătoare, se obţine [x]:

$$\Delta = \frac{2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - \alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1)}{4(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + (\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1)} \qquad \text{VI.62}$$

In cazul cînd molecula prezintă o axă de simetrie ($\alpha_2 = \alpha_3$), expresia pentru gradul de depolarizare a luminii în urma difuziei, are forma:

$$\Delta = \frac{2(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{4\alpha_1^2 + 2\alpha_1\alpha_2 + 9\alpha_2^2} \qquad \text{VI.63}$$

Dacă lumina incidentă este polarizată, gradul de depolarizare se exprimă prin relaţia:

$$\Delta = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{3\alpha_1^2 + 4\alpha_1\alpha_2 + 8\alpha_2^2} \qquad \text{VI.64}$$

Din relaţiile VI.62 - VI.64 rezultă că în cazul moleculelor izotrope, simetrice ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$), gradul de depolarizare este zero iar în cazul limită, cînd molecula ar putea fi considerată complet anizotropă ($\alpha_2 = \alpha_3 = 0$), gradul de depolarizare al luminii polarizate liniar este egal cu 1/3, iar al luminii naturale este egal cu 1/2.

[x] V.N.Kondratiev, Structura atomilor şi moleculelor -Ediţ.did. şi ped. Bucureşti - 1967, cap.9.

Măsurînd deci gradul de depolarizare şi polarizaţia de deplasare, se obţin două relaţii între polarizabilităţile principale. In cazul moleculelor care prezintă o axă de simetrie ($\alpha_2 = \alpha_3$) aceste două relaţii sînt suficiente pentru determinarea polarizabilităţilor principale. In cazul general însă cînd $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$, este necesară încă o relaţie care o putem obţine, de exemplu, din măsurători de birefringenţă electrică.

VI.7b **Efectul Kerr** constă, în esenţă, în faptul că substanţele izotrope (solid, lichid, gaz) introduse într-un cîmp electric, devin birefringente. Direcţia vectorului cîmp electric este o direcţie privilegiată, în jurul căreia fenomenul prezintă o simetrie de revoluţie. Substanţele introduse în cîmp primesc proprietăţile optice ale unui cristal uniax, avînd drept axă optică, direcţia cîmpului electric. Fenomenul, observat pentru prima dată de Kerr în 1875, poartă denumirea de efect Kerr sau birefringenţă electrică. Birefrigenţa care apare într-un mediu, sub acţiunea unui cîmp electric constant $\mathcal{E}$, este exprimată prin diferenţa între indicele de refracţie $n_{\parallel}$ al substanţei (rază extraordinară - vibraţii paralele cu cîmpul) şi indicele de refracţie $n_{\perp}$ (rază ordinară - vibraţii perpendiculare la cîmp). Experienţa arată că, pentru o radiaţie dată, diferenţa $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ a celor doi indici de refracţie principali, este proporţională cu pătratul intensităţii cîmpului electric

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \beta n \mathcal{E}^2 \qquad \text{VI.65}$$

unde λ este lungimea de undă a luminii utilizate, n este indicele de refracţie al mediului în absenţa cîmpului iar β este

constanta Kerr a substanţei studiate, pentru radiaţia de lungime de undă λ.

Efectul Kerr se studiază cu dispozitive experimentale de tipul celui schiţat în figura VI.11. Sursa S împreună cu monocromatorul M furnizează un fascicul de lumină monocromatică. Pentru a se obţine un fascicul îngust şi cît mai paralel, se folosesc fante de lumină (F_1, F_2, F_3). Cuve Kerr (C) este aşezată între doi polarizori, N_1 şi N_2, orientaţi la extincţie şi făcînd un unghi de 45° cu cîmpul electric aplicat. Polarizorul (N_1) şi analizorul (N_2) pot fi roţiţi în jurul axului orizontal. Solidar cu analizorul se fixează un disc gradat prevăzut cu vernier. Pentru măsurători se poate folosi un galvanometru (G) montat în circuitul anodic al unui fotomultiplicator, al cărui domeniu de sensibilitate conţine lungimea de undă cu care se lucrează.

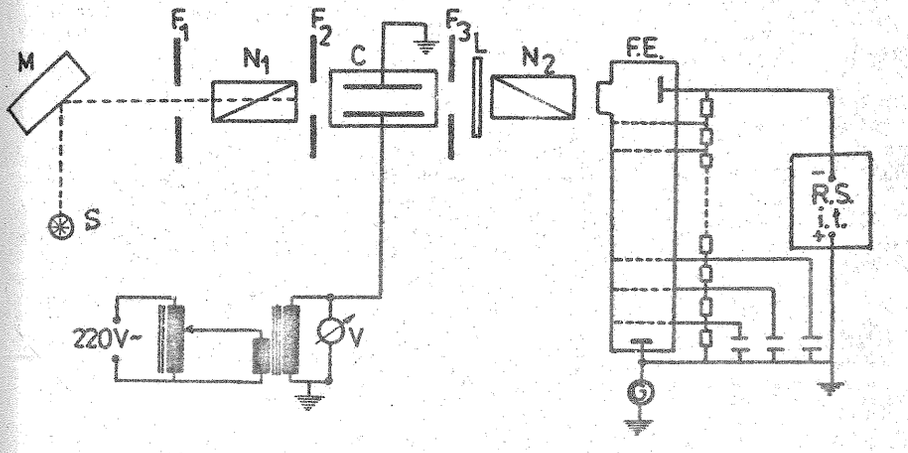


Fig.VI.11. Schiţa unei instalaţii pentru observarea efectului Kerr

Birefringenţa se poate măsura în felul următor. Fascicu-

lul de lumină monocromatică, polarizat liniar, la 45° față de direcția cîmpului electric, se propagă paralel cu suprafața celor doi electrozi, plani și paraleli, introduși în substanța de studiat. Dacă analizorul este așezat la extincție față de polarizor, la ieșirea din fotomultiplicator se înregistrează un curent

$$J' = k_1 J_0 + J_{obs} \qquad \text{VI.66}$$

unde k_1 este o constantă ce caracterizează imperfecțiunea montajului optic și care depinde de lungimea de undă a luminii utilizate, J_0 este curentul la ieșirea din fotomultiplicator, în absența fenomenului, nicolii fiind considerați paraleli iar J_{obs} este curentul de întuneric al fotomultiplicatorului. La aplicarea cîmpului electric între electrozi, apare o diferență de drum $\delta = l \Delta n$ între raza extraordinară și cea ordinară, iar la ieșirea din fotomultiplicator se înregistrează curentul

$$J_E = J' + J_0 \sin^2\left(\frac{\pi l \Delta n}{\lambda}\right) \qquad \text{VI.67}$$

l fiind lungimea coloanei de lichid traversată de fasciculul luminos. Rotind nicolul analizelor, în absența cîmpului, cu un unghi φ în așa fel încît galvanometrul să indice același curent J_E, se găsește relația

$$\varphi = \pi \frac{l \Delta n}{\lambda} \qquad \text{VI.68}$$

Măsurînd unghiul φ, o mărime proporțională cu Δn, se deduce birefringența.

Explicația fenomenului la scară microscopică este următoarea. In cazul moleculelor nepolare, acestea vor dobîndi un moment indus sub influența cîmpului. Molecula tinde să se orien-

teze, cu axa de maximă polarizabilitate (α_1), paralel cu cîmpul. Ca urmare, indicele de refracție va fi maxim în această direcție iar constanta $\beta = -\frac{\Delta n}{n} \cdot \frac{1}{E^2}$, este pozitivă.

Dacă molecula are moment de dipol propriu $\vec{p}$, aceasta se va orienta paralel cu cîmpul. Dacă direcția lui $\vec{p}$ este și direcția polarizabilității maxime ($\vec{\alpha}_1 \parallel \vec{p}$) atunci $n_{\parallel} > n_{\perp}$ iar constanta Kerr este pozitivă. Un exemplu în acest sens, îl constituie molecula clorurii de metil, pentru care polarizabilitatea este maximă în direcția atomului de clor (fig.VI.12) direcție în care este orientat și momentul de dipol propriu $\vec{p}$.

Dacă însă polarizabilitatea este mai mare într-o direcție diferită de direcția lui $\vec{p}$, de exemplu perpendiculară la $\vec{p}$, atunci $n_{\parallel} < n_{\perp}$ și constanta β este negativă. Un exemplu îl constituie molecula de cloroform pentru care momentul rezultant este dirijat în direcția legăturii C - H, iar polarizabilitatea este maximă în planul atomilor de clor, perpendicular deci pe direcția momentului dipolar $\vec{p}$ (fig.VI.13).

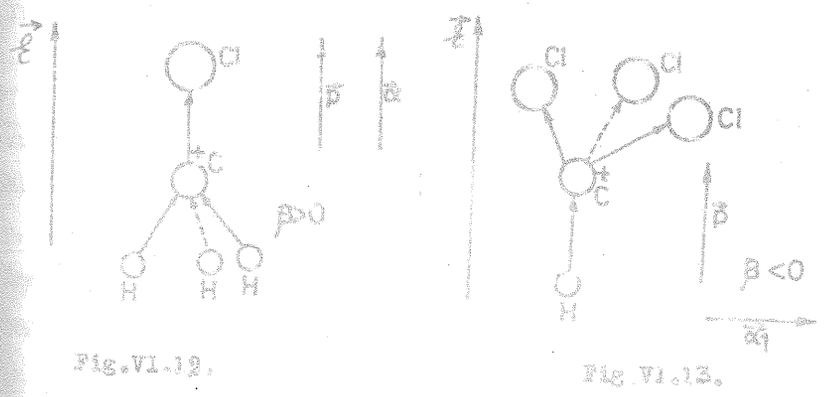


Fig.VI.12.

Fig.VI.13.

Rezultă că la substanțe nepolare constanta Kerr este totdeauna pozitivă deoarece sub acțiunea cîmpului

se orientează astfel încît polarizabilitatea lor principală, cea mai mare, să fie paralelă cu cîmpul. La moleculele polare se produce o orientare a momentului dipolar, paralel cu cîmpul. Datorită acestui fapt constanta Kerr va fi pozitivă dacă momentul dipolar este coliniar cu polarizabilitatea maximă și negativă dacă este perpendicular pe aceasta.

Din teorie rezultă că constanta Kerr se poate reprezenta ca o sumă a doi termeni; β_1 legat de polarizarea proprie a moleculelor și β_2 determinat de orientarea dipolilor permanenți. Pentru primul termen se obține expresia:

$$\beta_1 = \frac{\pi}{15} \cdot \frac{n_0}{kT} \frac{n^2-1}{n^2+2} \left[(\alpha_1-\alpha_2)^2 + (\alpha_2-\alpha_3)^2 + (\alpha_3-\alpha_1)^2 \right] \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \text{VI.69}$$

unde n_0 este numărul de molecule pe unitatea de volum.

Pentru β_2 se obține următoarea expresie generală:

$$\beta_2 = \frac{\pi}{15} \frac{n_0}{k^2T^2} \left[(p_1^2-p_2^2)(\alpha_1-\alpha_2) + (p_2^2-p_3^2)(\alpha_2-\alpha_3) + (p_3^2-p_1^2)(\alpha_3-\alpha_1) \right] \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \text{VI.70}$$

unde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sînt (ca și la β_1) polarizabilitățile principale ale moleculei iar p_1, p_2, p_3 sînt mărimile componentelor momentului electric $\vec{p}$ al moleculei, adică proiecțiile mărimii $\vec{p}$ pe axele unui sistem de coordonate, legat de moleculă.

In cazul în care direcția momentului de dipol al moleculei coincide cu direcția uneia din axele ei principale, de exemplu $\vec{p}_3 = \vec{p}$ iar $p_1 = p_2 = 0$, expresia VI.70 devine:

$$\beta_2 = \frac{\pi}{15} \frac{n_0}{k^2T^2} p^2 (2\alpha_3 - \alpha_2 - \alpha_1) \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \text{VI.71}$$

Teoria efectului Kerr dă deci o relație suplimentară între polarizabilitățile principale ale moleculei și astfel, cunoscînd constanta Kerr, refracția molară și gradul de depolarizare a luminii difuzate, se pot calcula toate cele trei polarizabilități principale. In Tabelul VI.8 sînt date polarizabilitățile principale pentru cîteva molecule, exprimate în m^3.

Tabel VI.8

Substanța	$\alpha_1 \cdot 10^{40}$	$\alpha_2 \cdot 10^{40}$	$\alpha_3 \cdot 10^{40}$
H_2	1,02	0,79	0,79
N_2	2,62	1,59	1,59
O_2	2,58	1,33	1,33
N_2O	5,34	2,28	2,277
CO_2	4,41	2,167	2,167
SO_2	6,04	2,99	3,84
NH_3	2,66	2,40	2,40
CH_4	2,86	2,86	2,86
C_2H_2	5,63	2,67	2,67
HCN	4,31	2,11	2,11
C_6H_6	13,54	13,5	6,98
C_2H_4	6,17	3,95	3,95
SH_2	4,62	3,54	4,323

Cunoașterea polarizabilităților principale ale moleculelor dă unele indicații asupra structurii geometrice a acestora. La metan se observă o izotropie a polarizabilității, de unde rezultă forma simetrică, tetraedrică, a acestor molecule. In cazul

moleculelor H_2, N_2, O_2,. , N_2O, CO_2 etc., egalitatea a două polarizabilităţi principale se poate datora numai unei configuraţii liniare. La moleculele SO_2, SH_2, existenţa a trei polarizabilităţi principale, diferite, exclude posibilitatea unei configuraţii liniare. La NH_3, egalitatea a două polarizabilităţi principale, indică echivalenţa celor trei hidrogeni iar faptul că α_1 are o valoare mai mare decît celelalte două polarizabilităţi principale, exclude posibilitatea unei configuraţii plane. La benzen, polarizabilitatea foarte mare în planul ciclului, este în perfectă concordanţă cu modelul privind mobilitatea mare a electronilor π, datorită formării sistemului aromatic de legături π delocalizate.

Concluziile privind forma geometrică a moleculelor, la care se ajunge din cunoaşterea polarizabilităţilor, sînt întărite şi de alte date experimentale cum ar fi momentele de dipol, unghiurile de valenţă etc.

VII. MOMENTUL DE DIPOL ELECTRIC SI STRUCTURA MOLECULELOR

VII.1. Metode de determinare a momentului de dipol

Momentele de dipol se pot determina prin mai multe metode. O primă metodă se bazează pe măsurători ale polarizaţiei molare la diferite temperaturi. Dacă se reprezintă polarizaţia molară P (formula V.5.9) în funcţie de 1/T (fig.VII.1) se obţine o dreaptă. Extrapolînd această dreaptă pînă la axa ordonatei, se poate deduce α şi p din egalităţile:

$$\overline{OA} = \frac{N\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0}$$

$$tg\theta = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{N p^2}{3k}$$

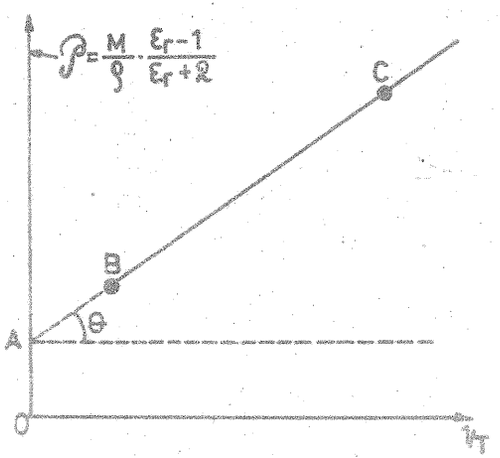


Fig.VII.1.Variaţia polarizaţiei molare în funcţie de temperatură.

Deci reprezentarea polarizaţiei molare P în funcţie de 1/T constituie o metodă de determinare a momentelor moleculare de dipol din măsurători de constante dielectrice şi densităţi. Precizia măsurătorilor momentului de dipol cu ajutorul acestei metode este limitată de precizia cu care poate fi determinată panta dreptei.

Pentru obţinerea unor rezultate precise este necesar să se efectueze măsurători într-un interval suficient de larg de temperaturi ceea ce, într-o serie de cazuri, întîmpină mari dificultăţi experimentale. În afară de aceasta, substanţa în

analizat poate suferi modificări cu variaţia temperaturii, care denaturează rezultatele măsurătorilor. De aceea, de multe ori, se recurge la altă metodă care permite să se măsoare momentul de dipol la temperatură constantă. Această metodă constă în măsurarea simultană a polarizaţiei molare a unei substanţe la o singură temperatură şi a refracţiei molare. Măsurătorile se efectuează pe substanţa polară disolvată într-un solvent nepolar. Se măsoară constanta dielectrică şi indicele de refracţie al soluţiilor de concentraţii diferite şi se calculează polarizaţia molară medie $P_{1,2}$ care se poate scrie sub forma:

$$P_{1,2} = \chi_1 P_1 + \chi_2 P_2 \qquad \text{VII.1}$$

unde P_1 şi P_2 reprezintă polarizaţiile molare ale componenţilor, $P_{1,2}$ - polarizaţia molară a amestecului iar χ_1 şi χ_2, fracţiile molare ale componenţilor. Polarizaţia molară a solventului, P_1, se calculează din constanta dielectrică a acestuia, măsurată separat, sau luată din tabele. Cu ajutorul relaţiei de aditivitate (VII.1) se poate calcula apoi polarizaţia P_2.

Pe de altă parte avem:

$$P_2 = P_{d_2} + P_{0_2} \qquad \text{VII.2}$$

Pentru a afla polarizaţia molară de orientare care conţine momentul de dipol, trebuie să se cunoască, în prealabil, polarizaţia de deplasare. Pentru aceasta presupunem că polarizaţia de deplasare este egală cu refracţia molară a substanţei pure, R_2, care se determină cu ajutorul indicelui de refracţie

în vizibil, în afara benzilor de absorbţie. In acest caz

$$P_{02} = P_2 - R_2 \qquad \text{VII.2a}$$

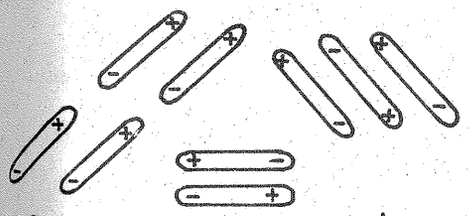
sau

$$\frac{N_A p^2}{9\,\varepsilon_0 kT} = P_2 - R_2 \qquad \text{VII.3}$$

Rezultă

$$p = \sqrt{\frac{9\,\varepsilon_0 kT}{N_A}\,(P_2 - R_2)} \qquad \text{VII.4}$$

Valorile P_2 şi R_2 se extrapolează la diluţii infinite pentru a elimina influenţele reciproce dintre moleculele dizolvate. Aceste influenţe pot modifica mult momentul dipolar al moleculelor, ca urmare a fenomenelor de asociere care au loc în soluţie, fenomene în urma cărora poate apărea un moment de dipol mai mare decît pentru molecula liberă (fig.VII.2a). Momentele dipolare ale moleculelor asociate se pot chiar compensa, reciproc şi deci denatura rezultatele (fig.VII.2b). Prin extrapolare la diluţie infinită se elimină acest inconvenient, totuşi metoda este doar aproximativă deoarece asimilează refracţia molară cu polarizaţia de deplasare deşi ea reprezintă practic, doar polarizaţia electronică.



a b.

Fig.VII.2. Asociaţii de dipoli electrici.

O altă metodă experimentală de determinare a momentelor de dipol se bazează pe măsurătorile spectrelor de microunde, care, de obicei, reprezintă spectre de rotaţie. Intr-un cîmp

electric, în urma deplasării şi scindării nivelelor de energie ale moleculei, anumite linii de rotaţie se deplasează în raport cu poziţia lor în spectru, în absenţa cîmpului electric, şi apar linii noi ca urmare a tranziţiilor între componentele de scindare electrică ale nivelelor de rotaţie (efect Stark). Frecvenţele liniilor ce se observă în prezenţa cîmpului electric depind de intensitatea cîmpului şi de momentul electric al moleculei. Măsurarea frecvenţelor spectrelor de microunde ale moleculelor într-un cîmp electric, în funcţie de intensitatea acestuia, dă posibilitate să se determine momentul de dipol al moleculelor.

Metoda de microunde permite măsurarea momentelor de dipol cu o precizie şi o sensibilitate foarte mare. Ea este absolut necesară în cazul substanţelor slab volatile ale căror momente de dipol nu pot fi determinate cu ajutorul metodelor menţionate la începutul paragrafului cînd sau se fac măsurători de constantă dielectrică şi indice de refracţie numai în soluţie în diferiţi solvenţi, măsurători afectate de erori condiţionate de interacţiunea dintre moleculele substanţei cercetate şi solvent. Aceste erori duc la denaturarea momentului de dipol al moleculelor cercetate.

VII.2. Efectul Stark molecular

⟼ O moleculă care posedă un moment de dipol electric propriu, $\vec{p}$, plasată într-un cîmp electric $\vec{\mathcal{E}}$, va avea o energie suplimentară

$$E = -\vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}} \qquad \text{VII.5}$$

proporţională cu intensitatea cîmpului electric. In aceste con-

diţii scindarea liniilor de rotaţie va fi proporţională, în prima aproximaţie, cu intensitatea cîmpului electric. Vorbim în acest caz de efectul Stark liniar. In cazul cînd moleculele posedă numai moment dipolar electric indus, care este dat de relaţia

$$\vec{p_i} = \alpha\,\vec{\mathcal{E}} \qquad p_i = \alpha \cdot E$$

energia suplimentară a acestor molecule, în prezenţa cîmpului electric, va fi proporţională cu pătratul cîmpului. Nivelele şi liniile de rotaţie suferă o scindare care reprezintă efectul Stark pătratic. Vom prezenta, succint, efectul Stark în cazul moleculelor liniare şi în cazul moleculelor de tip rotator simetric.

VII.2a. Molecule liniare.

Considerăm cazul moleculelor liniare care posedă un moment electric de dipol $\vec{p}$, orientat după axa internucleară. Dacă admitem că ele se comportă ca rotatori rigizi, ecuaţia lui Schrödinger este:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2J}\vec{J}^{x2} - \vec{p}\cdot\vec{\mathcal{E}}\right)\psi_{rot} = E_{rot}\,\psi_{rot} \qquad \text{VII.6}$$

unde

$$J^x = \sqrt{j(j+1)}$$

Dacă considerăm cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ orientat după axa z iar direcţia lui $\vec{p}$ o definim prin coordonatele sferice θ şi φ (fig.VII.3), ecuaţia VII.6 se poate scrie sub forma(x):

$$\left(\frac{\hbar^2}{2J}\vec{J}^{x2} - p\cdot\mathcal{E}\cos\theta\right)\psi(\theta,\varphi) = E_{rot}\,\psi(\theta,\varphi) \qquad \text{VII.7}$$

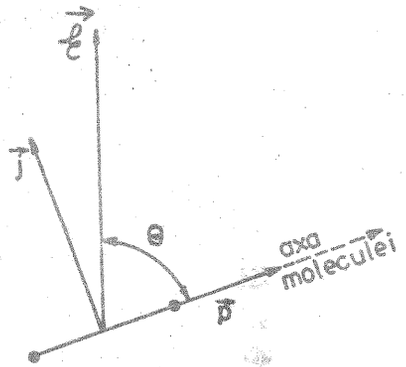


Fig.VII.3.Proiecţia momentului de dipol pentru o moleculă liniară.

Intr-o formă adimensională, ecuaţia VII.7 devine:

$$\left[\frac{1}{\sin\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\,\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\Theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi(\Theta,\varphi)+$$

$$+(\mathcal{E}-\lambda\cos\Theta)\Psi(\Theta,\varphi)=0 \qquad \text{VII.7a}$$

unde

$$\mathcal{E}=\frac{E_{rot}}{(\hbar^2/2J)} \quad \text{iar}$$

$$\lambda=\frac{p\mathcal{E}}{\hbar^2/2J} \qquad \text{VII.7b}$$

Intr-o formă generală, energia de rotaţie a moleculei în cîmp electric extern se scrie sub forma:

$$E_r=E_r^{(o)}+E_r^{(1)}+E_r^{(2)}+\ldots \qquad \text{VII.8}$$

unde $E_r^{(o)}$este energia în absenţa cîmpului, $E_r^{(1)}$este corecţia la energie în prima aproximaţie şi depinde liniar de cîmp, $E_r^{(2)}$este corecţia la energie în a doua aproximaţie şi depinde de pătratul cîmpului etc. Aceste corecţii la energie se calculează cu ajutorul teoriei perturbaţiilor.

In absenţa cîmpului (aproximaţie de ordin zero) valorile proprii ale energiei sînt:

$$\mathcal{E}(o)=J(J+1) \text{ sau } E_J=\frac{\hbar^2}{2J}J(J+1) \qquad \text{VII.9.}$$

iar funcţiile de undă corespunzătoare sînt:

$$\Psi^{(o)}=N_{j,m_j}P_j^{m_j}(\cos\Theta).e^{+im_j\varphi} \qquad \text{VII.10}$$

în care P^m_j sînt funcţiile Legendre asociate iar N_jm_j, constantele de normare, date de expresia:

$$N_{j,m_j}=\left[\frac{(2j+1)(j-/m_j/)!}{4\pi(j+/m_j/)!}\right]^{1/2} \qquad \text{VII.10a}$$

Pentru cîmpuri electrice slabe ($\lambda\ll 1$) se poate aplica teoria perturbaţiilor şi se obţine prima corecţie la energie, diferită de zero, care conţine pe $\mathcal{E}^2$. Această corecţie este dată de expresia:x)

$$E^{(2)}_{j,m_j}=\frac{p^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2/J}\left[\frac{j(j+1)-3m_j^2}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}\right] \qquad \text{VII.11}$$

pentru

$$j\neq 0 \quad \text{şi}$$

$$E^{(2)}_{oo}=-\frac{p^2\mathcal{E}^2}{6hB} \qquad \text{VII.11a}$$

pentru j = 0. Rezultă că energia de rotaţie a unei molecule liniare care se află într-un cîmp electric este dată de relaţiile:

$$E_{j,m_j}=\frac{\hbar^2}{2J}j(j+1)+\frac{p^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2/J}\left[\frac{j(j+1)-3m_j^2}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}\right] \qquad \text{VII.12}$$

pentru $j\neq 0$ şi

$$E_{j,m_j}=\frac{\hbar^2}{2J}j(j+1)-\frac{1}{6}\cdot\frac{p^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2/2J} \qquad \text{VII.13}$$

pentru j = 0

x)-P.Kusch and V.W.Hughes: Atomic and Molecular Beam Spectroscopy Hand.der Phys., vol.37/1 (S.Flügge),1954.

-L.D.Landau şi E.M.Sifşiţ - Mecanica cuantică,Ed.tehnică,1962

-M.A.Eliaşevici - Spectroscopie atomică şi moleculară, Bucureşti, 1966.

Distanța între două nivele vecine esta dată de relația :

$$\Delta E_{m_j, m_j+1} = E_{j,m_j} - E_{j,m_j+1} = \frac{p^2 \mathcal{E}^2}{K^2/J}\left[\frac{6\, m_j + 3}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}\right] \qquad \text{VII.14}$$

Fiind proporționale cu $\mathcal{E}^2$, aceste despicări și odată cu ele despicările liniilor spectrale, cresc foarte repede cu creșterea cîmpului ceea ce este deosebit de important pentru studiul lor experimental.

Următorul termen de corecție la energie conține pe $\mathcal{E}^4$. In tabelul VII.1 prezentăm expresiile energiilor pentru stările de rotație $j = 0$ și $j = 1$, într-o formă adimensională:

Tabelul VII.1

j	m_j	Energia
0	0	$\varepsilon = -\frac{1}{6}\lambda^2 + \frac{11}{1080}\cdot\lambda^4 - \frac{1}{725}\cdot\lambda^6$,
1	0	$\varepsilon = 2 + \frac{1}{10}\lambda^2 - \frac{73}{7000}\cdot\lambda^4$
1	± 1	$\varepsilon = 2 - \frac{1}{20}\lambda^2 + \frac{19}{56.000}\lambda^4$

Rezultă din tabel că pentru starea $j = 0$ energia conține și un termen în $\mathcal{E}^6$, diferit de zero.

Dacă se consideră că moleculele se găsesc în cîmp intens, se obține, pentru corecția la energie, expresia:

$$E_{j,m_j} = -p.\mathcal{E} + (2j - |m_j| + 1)\frac{\hbar^2}{2J}\sqrt{\frac{p\,\mathcal{E}}{\hbar^2/4J}} \qquad \text{VII.15}$$

Din relațiile VII.12 și VII.15 rezultă că valorile proprii ale energiei din ecuația VII.2 sînt degenerate pentru stările $+m_j$ și $-m_j$.

VII.2b. Molecule de tip rotator simetric.

Considerăm o moleculă care se află în cîmpul electric uniform $\vec{\mathcal{E}}$, cu momentul de dipol electric $\vec{p}$ orientat după axa moleculei (fig.VII.4) Notăm cu $\vec{j}$ vectorul moment de rotație iar prin $\vec{K}_\alpha$ componenta vectorului moment de rotație după axa moleculei. Proiecția momentului de dipol pe direcția vectorului $\vec{j}$ este:

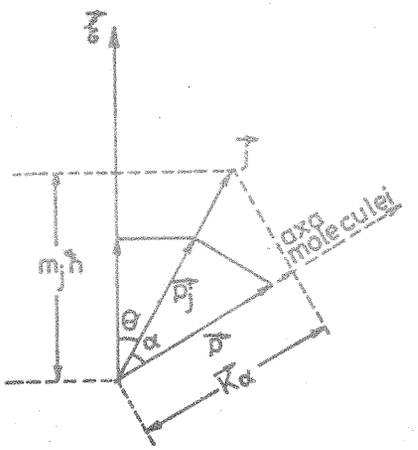


Fig.VII.4. Proiecția momentului de dipol electric pentru o moleculă de tip rotator simetric.

$$p_j = p\cos\alpha = p.K_\alpha \Big/ \sqrt{j(j+1)} \qquad \text{VII.16}$$

In primă aproximație, energia de interacțiune a unei molecule cu cîmpul electric $\vec{\mathcal{E}}$, în starea de rotație j, este:

$$E^{(1)} = -\vec{p}_j.\vec{\mathcal{E}} = -p_j \cdot \mathcal{E} \cdot \cos\theta \qquad \text{VII.17}$$

Din figură rezultă

$$\cos\theta = \frac{m_j}{\sqrt{j(j+1)}}$$

deci

$$E^{(1)}_{j,k\ ,m_j} = -p.\mathcal{E}\frac{K_\alpha}{j(j+1)}\cdot m_j \qquad \text{VII.18}$$

unde $m_j = j, j-1, \ldots\ldots -j$ iar $K_\alpha = 0, 1, 2\ldots\ldots j$. Rezultă că un nivel de rotație j se scindează, în prezența unui

cîmp electric extern $\vec{\mathcal{E}}$, în (2j+1) componente. In starea fundamentală de rotaţie, energia de interacţiune este zero

$$E^{(1)}_{0,0,0} = 0 \qquad \text{VII.19}$$

La tranziţiile de dipol ($j \longrightarrow j+1$) se obţin componente π în cazul $\Delta m_j = 0$ şi compomente σ pentru $\Delta m_j = \pm 1$. In ambele cazuri, cu ocazia tranziţiilor, proiecţia momentului cinetic pe axa moleculei nu variază, deci $\Delta K_\alpha = 0$. Pentru componentele π momentul de dipol al tranziţiei este paralel cu cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ iar pentru componentele σ este perpendicular pe $\vec{\mathcal{E}}$.

Variaţia frecvenţei liniilor π se exprimă prin relaţia :

$$\Delta\nu_{m_j,m_j} = \frac{E^{(1)}_{j+1,K_\alpha,m_j} - E^{(1)}_{j,K_\alpha,m_j}}{h} = 2\,\frac{p\cdot\mathcal{E}}{h}\cdot\frac{K_\alpha\cdot m_j}{j(j+1)(j+2)} \qquad \text{VII.20}$$

iar pentru compomentele σ, prin relaţia :

$$\Delta\nu_{m_j,m_j+1} = \frac{E^{(1)}_{j+1,m_j\pm1,K_\alpha} - E^{(1)}_{j,K_\alpha,m_j}}{h} = \frac{p\mathcal{E}K_\alpha(2\,m_j\pm j)}{j(j+1)(j+2)} \qquad \text{VII.21}$$

Din relaţiile VII.20 şi VII.21 rezultă că deplasările maxime ale liniilor spectrale ($K_\alpha = j$ şi $m_j = j$) au ordinul de mărime $\frac{p\mathcal{E}}{h\,j}$ şi descresc cu creşterea lui j. Deplasările sînt apreciabile chiar şi pentru valori mari ale numărului cuantic j. Dacă considerăm p = 1 Debye şi $\mathcal{E} = 10^5$ V/m, se obţine :

$$\frac{p\mathcal{E}}{j\cdot h} \simeq \frac{500}{j}\ \text{MHz} \qquad \text{VII.22}$$

Pînă acum s-a luat în considerare doar interacţiunea momentului de dipol propriu (permanent) al moleculei cu cîmpul. Dar în prezenţa cîmpului electric extern molecula primeşte un moment electric indus care se compune cu momentul de dipol permanent. Momentul indus fiind proporţional cu intensitatea cîmpului, rezultă că energia de interacţiune va depinde şi de pătratul cîmpului. Corecţia la energie, în a doua aproximaţie a teoriei perturbaţiilor, este (x):

$$E^{(2)}_{j,k_\alpha,m_j} = \frac{p^2\mathcal{E}^2}{2hB}\left[\frac{[3K_\alpha^2 - j(j+1)]\cdot[3m_j^2 - j(j+1)]}{j^2(j+1)^2(2j-1)(2j+3)} - \frac{m_j^2\,K_\alpha^2}{j^3(j+1)^3}\right] \qquad \text{VII.23}$$

pentru $j \neq 0$

şi

$$E^{(2)}_{000} = -\frac{p^2\mathcal{E}^2}{6\,h\,B} \qquad \text{VII.24}$$

pentru $j = 0$

unde $$B = \frac{h}{8\pi^2 J}$$

Această corecţie poate fi neglijată dacă efectul Stark, în primă aproximaţie, este diferit de zero.

Din relaţiile VII.18 şi VII.23 rezultă că pentru $K_\alpha = 0$ are loc numai efectul Stark pătratic. Expresia care se obţine în acest caz pentru $E^{(2)}_{j,k_\alpha,m_j}$ este identică cu cea obţinută pentru moleculele liniare. Deci cazul rotatorului simetric pentru care $K_\alpha = 0$, se reduce la cazul moleculei liniare.

(x) V.Gordi, v.Smit, R.Trambarula - Radiospectroscopia, Moskva, 1955.

VII.2δ. Determinarea momentelor de dipol electric din efect Stark

Efectul Stark la liniile de rotaţie, în domeniul microundelor, se observă cu uşurinţă în absorbţie. Studiul efectului Stark este deosebit de important deoarece din despicarea liniilor spectrale, determinată experimental, se pot calcula valorile momentelor de dipol ale moleculelor. Se determină, experimental, intervalul $\Delta\nu$ între două linii vecine, pentru diferite cîmpuri electrice, şi se reprezintă grafic $\Delta\nu$ în funcţie de $\mathcal{E}^2$. Din coeficientul unghiular al dreptei obţinute se calculează momentul de dipol.

Primele molecule pentru care s-a folosit efectul Stark în scopul determinării momentului de dipol electric au fost moleculele liniare de oxisulfură de carbon (OCS). In figura VII.5a prezentăm despicarea Stark a liniei de rotaţie $j = 1 \rightarrow j = 2$, în absorbţie, la moleculele de oxisulfură de carbon corespunzătoare tranziţiilor din figura VII.5b.

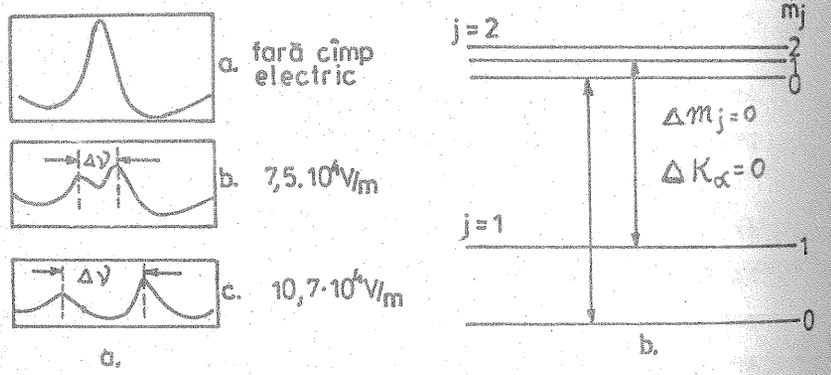


Fig.VII.5. Despicarea Stark a liniei de rotaţie $j = 1 \rightarrow j=2$ la molecula OCS(a) şi tranziţiile corespunzătoare (b).

Pentru un cîmp electric $\mathcal{E} = 1,7.10^4$ V/m s-a obţinut (pentru O C S) o despicare $\Delta\nu = 5$ MHz şi cunoscîndu-se momentul de inerţie al moleculei, s-a calculat momentul de dipol al substanţei cu o precizie foarte bună.

Spre deosebire de metoda de determinare a momentelor de dipol cu ajutorul constantelor dielectrice, metoda absorbţiei microundelor prezintă avantajul că poate fi aplicată în gaze sau vapori la presiuni foarte mici, în jurul a 10^{-3} mm Hg, ceea ce permite determinarea momentelor de dipol la substanţe cu tensiuni de vapori coborîte, cum sînt lichidele ionice (săruri topite) la care prima metodă nu poate da rezultate. Metoda absorbţiei microundelor permite, deasemenea, determinarea diferenţelor mici dintre dipolii speciilor izotopice.

Prin metoda absorbţiei microundelor (Efect Stark) s-au obţinut, pentru un număr de molecule, momentele de dipol cu o precizie foarte bună. In tabelele VII.2, VII.3, VII.4 prezentăm cîteva din aceste momente.

Tabelul VII.2.

Molecule liniare	
Molecula	Momentul de dipol (Debye)
FCl	0,88 ± 0,02
FBr	1,29
BrCl	0,57 ± 0,02
OCS	0,710± 0,004
HCN	3,00 ± 0,02
N_2O	0,166± 0,002

Tabelul VII.3.

Molecule de tip rotator simetric	
Molecule	Momentul de dipol(Debye)
NH_3	1,468 ± 0,009
PH_3	0,55 ± 0,01
CH_3Cl	1,869 ± 0,01
CH_3F	1,790 ± 0,015
CH_3I	1,647 ± 0,014

Tabelul VII.4.

Molecule de tip rotator asimetric			
Molecule	p_x	p_y (Debye)	p_z
H_2O	0	1,94 ± 0,06	0
D_2O	0	1,87 ± 1%	0
O_3	0	0,53 ± 0,02	0
SO_2	0	1,59 ± 1%	0

VII.3.Momentul de dipol electric şi structura moleculelor.

Cunoaşterea momentelor de dipol ale moleculelor prezintă o deosebită importanţă deoarece ele permit rezolvarea unor probleme de structură moleculară. Mărimea momentelor de dipol furnizează informaţii privind simetria moleculelor,configuraţia moleculelor, rotaţia internă în moleculă, permite identificarea izomerilor, determinarea polarităţii diferiţilor atomi sau grupe de atomi faţă de un nucleu molecular dat etc. In cele ce urmează vom analiza momentele de dipol permanent la cîteva grupe de molecule, în ordinea complexităţii lor.

Moleculele biatomice formate din atomi identici ca H_2, O_2, Cl_2, Br_2 etc. prezintă centru de simetrie şi ca urmare nu au moment de dipol cum rezultă şi din experienţă. Moleculele biatomice formate din atomi diferiţi au moment de dipol electric permanent diferit de zero, mai mic sau mai mare, în funcţie de electronegativitatea atomilor care formează molecula. In tabelul VII.5 prezentăm momentele de dipol ale cîtorva molecule biatomice, heteronucleare.

Tabelul VII.5.

Molecula	r_e (Å)	p (D)	$100\frac{p}{er_e}$
NaCl	2,35	8,5	74,5
CsCl	2,93	10,46	74,4
HF	0,92	1,82	41,2
HCl	1,27	1,07	17,6
HB_r	1,41	0,788	11,6
HI	1,61	0,382	4,9
ClI	2,32	0,65	5,8
B_rI	2,42	1,21	10,2
CO	1,43	0,1	1,6

In tabel mai sînt prezentate distanţele internucleare r_e şi (coloana 4) proporţia de legătură ionică (ionicitatea legăturii). Se observă că în cazurile menţionate raportul $100.\frac{p}{er_e}$ nu depăşeşte valoarea 80 deşi ne-am aştepta ca acesta să fie aproximativ 100,adică momentul $\vec{p}$ să fie aproximativ egal cu $e\vec{r}_e$. Această abatere poate fi pusă pe seama unei eventuale polarizări reciproce a ionilor constituenţi, momentele induse fiind orientate în direcţii opuse momentelor de dipol permanent.

La moleculele HF, HCl, HB, HI, $\vec{p}$ este mic iar distanţa

r_e este mai mică decît raza halogenului corespunzător. Acest fapt s-ar putea explica admiţînd că protonul pătrunde în stratul electronic al ionului negativ care suferă o polarizare puternică, datorită căreia, momentul $\vec{p}$ ia valori mult mai mici decît produsul $e\vec{r}_e$. La moleculele ClJ şi HJ, caracterul ionic al legăturii este foarte redus iar la molecula CO legătura poate fi, în întregime, considerată covalentă.

Mărimea descrescătoare a momentelor în cazul moleculelor HCl, HB_r, HI aminteşte mărimea descrescătoare a electronegativităţii atomilor halogeni

$$F > Cl > Br > J \gg H$$

cum rezultă şi din tabelul I.1 în care este prezentată electronegativitatea elementelor.

Moleculele triatomice, de forma A - B - A, pot fi liniare sau neliniare. Dacă aceste molecule nu prezintă un moment de dipol, rezultă că ele sînt liniare şi prezintă un centru de simetrie. Dacă momentul de dipol este diferit de zero, trebuie să li se atribuie o formă neliniară. Vedem deci că mărimea momentului de dipol, în acest caz, dă unele indicaţii privind structura moleculei. In tabelul VII.6 prezentăm momentul de dipol electric pentru cîteva molecule triatomice.

Tabel VII.6

Molecule	p(D)
H_2O	1,84
H_2S	1,o2
SO_2	1,61
CS_2	0
CO_2	0

Astfel determinările experimentale arată că moleculele CO_2 şi CS_2 nu prezintă moment de dipol, deci sînt moleculele liniare. Moleculele H_2O, H_2S, SO_2 şi altele au momente de dipol egale, respectiv, cu 1,82, 1,0 şi 1,6 Debye deci au o structură neliniară.

Moleculele triatomice de forma A-B-C sînt totdeauna polare indiferent de forma lor.

VII.3 a. Momente dipolare de legătură. Modelul vectorial dipolar al moleculei

Datele experimentale arată că, în foarte multe cazuri, momentul de dipol al unei molecule complexe, poate fi considerat o rezultantă a unor momente de dipol atribuite fiecărei legături chimice din moleculă, numite momente de legătură. In general, momentul de dipol al legăturilor este sensibil la influenţa atomilor cu care coexistă în moleculă dar, în condiţii determinate, el păstrează o valoare aproximativ constantă, independentă de interacţiunea atomilor şi radicalilor prezenţi în moleculă.

Orientarea fiecărui moment al legăturii depinde de direcţia de deplasare a electronilor, deci de electronegativitatea celor doi atomi care se leagă.

Pornind de la ideea momentelor de legătură, putem folosi o reprezentare vectorială, dipolară, a momentelor din care rezultă forma moleculei, mărimea momentului de dipol şi

orientarea lui.. Dăm mai jos reprezentarea vectorială, dipolară a cîtorva molecule triatomice liniare şi neliniare. (fig.VII.6).

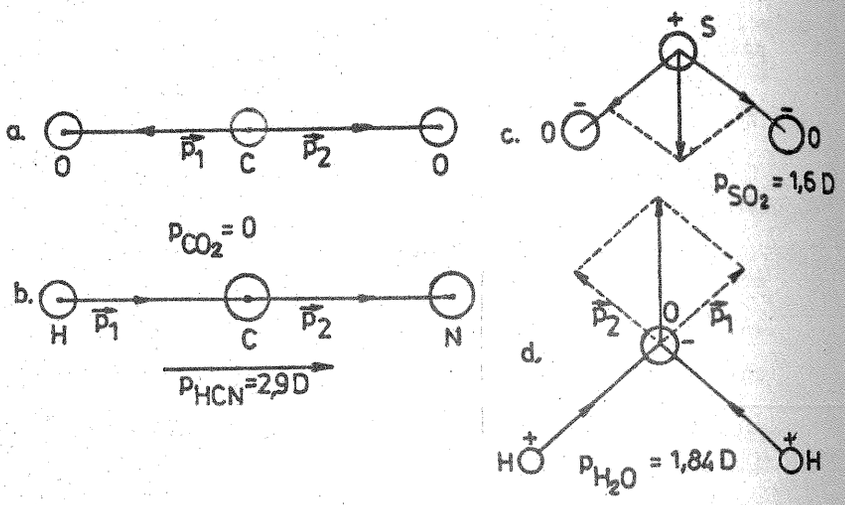


Fig.VII.6. **Compunerea momentelor dipolare, de legătură, în moleculele : a-CO_2; b- HCN; c-SO_2;d-H_2O.**

Moleculele complexe de forma AB_3, pot fi plane sau piramidale. Dacă atomul A este puternic polarizabil, structura probabilă a moleculei este cea piramidală şi molecula este polară . Structura simetrică, plană, este caracterizată prin moment de dipol nul. Experienţa arată că moleculele BF_3 şi BCl_3 sînt nepolare de unde concluzia că aceste molecule au o formă plană, simetrică (fig.VII.7). Cele trei momente dipolare ale legăturilor, egale între ele, se compun vectorial şi dau o rezultantă nulă.

Pentru molecula de amoniac se poate concepe o structură plană sau spaţială - piramidală. Dar momentul ei dipolar, diferit de zero (p = 1,47 D), exclude forma plană, simetrică, deci trebuie s-o considerăm piramidală (fig.VII.8).

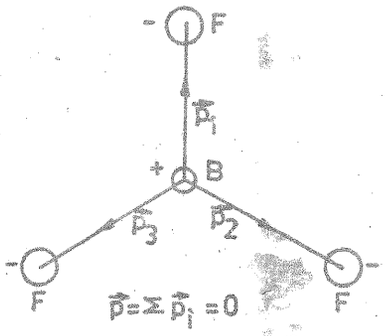


Fig.VII.7. Compunerea momentelor dipolare de legătură în cazul moleculei BF_3

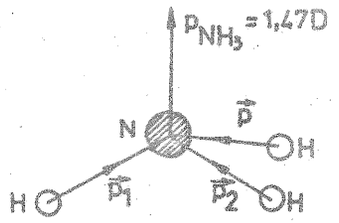


Fig. VII.8. Momentele dipolare de legătură şi structura piramidală a moleculei NH_3.

Din grupa moleculelor complexe AB_4, multe se dovedesc a fi nepolare, deci li se poate atribui o formă simetrică, tetraedrică. In acest caz însă, momentul de dipol nul, ar fi compatibil şi cu o formă plană simetrică, de aceea, alături de valoarea momentului de dipol, trebuie analizate şi alte proprietăţi pentru a putea preciza forma moleculei.

In tabelul VII.7 prezentăm momentele de dipol ale cîtorva substanţe de tip AB_3 şi AB_4.

Tabelul VII.7.

Molecula	p(D)	Molecula	p(D)
PH_3	0,55		
PCl_3	0,80	$C Cl_4$	0
$Cl F_3$	0,56	$Si H_4$	0
$Br F_3$	1,24	$C H_4$	0
$As F_3$	2,80	$S F_4$	1,0
$P F_3$	1,03		
$N H_3$	1,47	$Si Cl_4$	0

Avînd în vedere că momentele de legătură au o valoare aproximativ constantă, deci care depinde foarte puţin de interacţiunea atomilor prezenţi în moleculă, putem folosi aceste momente pentru a deduce momentul de dipol al unor compuşi cari conţin un anumit tip de legături. Să exemplificăm cele menţionate mai sus. Să admitem că se sintetizează diclorbenzenul $C_6 H_4 Cl_2$. Acest compus se prezintă sub forma a trei izomeri; ortediclorbenzen, metadiclorbenzen şi paradiclorbenzen. Mărimea momentului de dipol ne poate da indicaţii asupra izomerului obţinut. Momentul de dipol la diclorbenzen îl putem calcula pornind de la momentul de dipol al clorbenzenului (fig.VII.9) care se poate exprima prin rezultanta momentelor de legătură necompensate

$$\vec{p}_{C_6H_5Cl} = \vec{p}_{C-H} + \vec{p}_{C-Cl}$$

şi care are valoarea experimentală p = 1,55 Debye.

Pentru a găsi momentele celor trei izomeri ai diclorbenzenului se construieşte paralelogramul momentelor de dipol de legătură şi se calculează rezultante, ţinînd seama de unghiul între aceste momente (fig.VII.10). Se găseşte o concordanţă bună între valoarea determinată experimental şi valoarea obţinută prin calcul, pe baza modelului vectorial dipolar. În cazul izomerului orto, concordanţa este mai puţin bună fapt ce s-ar putea explica printr-o eventuală respingere a atomilor de clor care sînt mai aproape decît în celelalte două cazuri; această respingere ar putea duce la mărirea unghiului între momentele $\vec{p}_1$ şi $\vec{p}_2$ şi deci la micşorarea rezultantei. (In figura VII.10 s-au folosit notaţiile : p_c - moment calculat, p_m - moment măsurat).

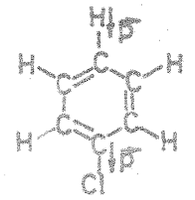


Fig.VII.9.Momentele dipolare de legătură ale moleculei clorbenzen.

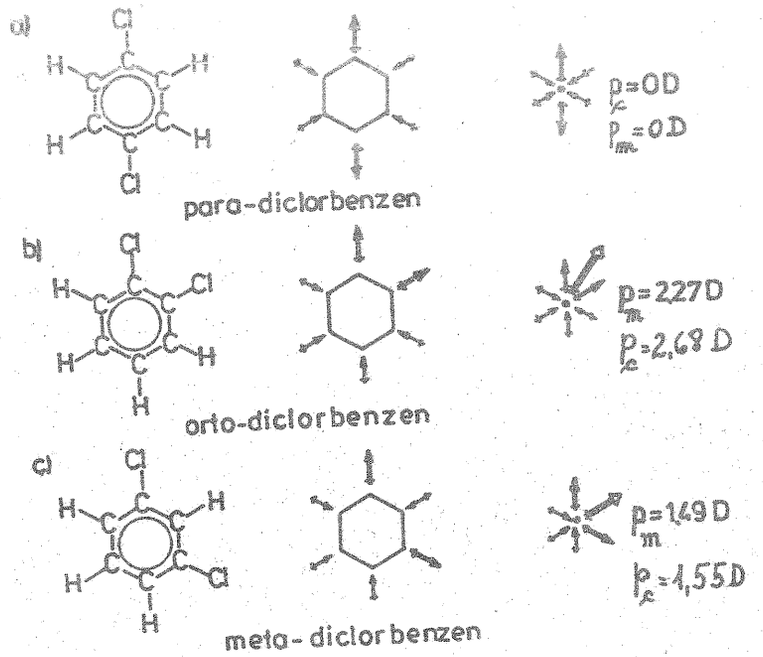


Fig. VII.10. Momentele de dipol ale izomerilor diclorbenzenului.

Folosind reprezentarea vectorială dipolară a moleculei, se poate determina polaritatea diferiţilor atomi sau grupe de atomi faţă de un nucleu molecular dat precum şi aşa numitele momente dipolare de grup. Aceste momente de grup sînt momente de dipol care pot fi raportate la grupe caracteristice de atomi. Valoarea lor este foarte puţin influenţată de restul moleculei.

Ca şi momentele de legătură, momentele de grup dintr-o moleculă se compun vectorial. Considerăm următorii derivaţi ai benzenului (Fig.VII.11).

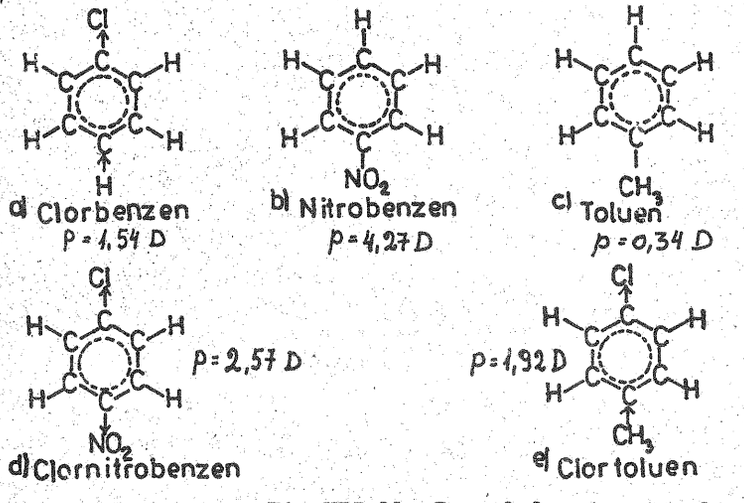


Fig.VII.11. Formulele structurale şi momentele de dipol ale unor derivaţi ai benzenului

Admitem o polaritate negativă a atomului de clor în clorbenzen. In acest caz, comparînd dipolmomentele derivaţilor paradisubstituiţi (d şi e- fig.VII.11) cu dipolmomentele derivaţilor monosubstituiţi luaţi în parte (a,b,şi c-fig.VII. 11) se poate vedea dacă efectele lor scad(aceeaşi polaritate în raport cu nucleul) sau se însumează(polarităţi contrare în raport cu nucleul).Din compararea valorilor rezultă că grupa

nitro are aceeaşi orientare a dipolului în raport cu nucleul ca şi atomul de clor iar grupa metil are o orientare opusă, fiind deci pozitivă în raport cu nucleul. In tabelul VII.8 se prezintă dipolii de legătură şi dipolii de grup pentru unii substituienţi ai nucleului aromatic.

Tabelul VII.8.

Substituient	p(D)	Substituient	p(D)
- F	- 1,43	- C Cl_3	- 2,11
- Cl	- 1,55	- C H_3	+ 0,34
- B_r	- 1,53	- OH	+ 1,61
- J	- 1,30	- NH_2	+ 1,52
- NO_2	- 4,24	- CH_2Cl	- 1,85

Cu ajutorul modelului vectorial dipolar al moleculei se pot explica particularităţile proprietăţilor electrice ale substanţelor care prezintă forme izomere cis şi trans cum este, de exemplu, dicloretilena (fig.VII.12).

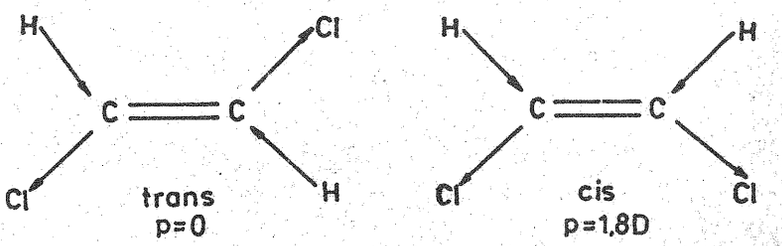


Fig.VII.12.Forme izomere ale moleculei dicloretilena.

La izomerul trans, momentele de legătură se compun şi dau rezul-

tanta egală cu zero, pe cînd la izomerul cis, rezultanta este diferită de zero.

VII.3.b. Anomalii ale valorilor momentelor de legătură şi de grup

In unele cazuri există discordanţă între valorile momentelor de dipol, calculate pe baza modelului vectorial dipolar şi cele determinate experimental. Să exemplificăm :

Aşa cum s-a menţionat, moleculele pentaatomice, cu o structură de tetraedru regulat, cum ar fi CH_4, CCl_4, etc, nu prezintă moment de dipol. In astfel de molecule, fiecare moment dipolar de legătură este egal şi de sens opus cu rezultanta vectorială a celorlalte trei momente dipolare (fig. VII.13) Rezultă că momentul de dipol al legăturii C-Cl, este egal cu momentul grupei CCl_3 iar momentul legăturii C-H este egal cu cel al grupei CH_3. In această ipoteză, clorura de metil şi cloroformul (fig.VII.14) ar trebui să aibă acelaşi moment de dipol. Experimental, se găseşte însă, pentru clorura de metil, un moment de 1,87 D iar pentru cloroform, un moment de 1,1 D. Cauza acestei neconcordanţe este influenţa reciprocă a atomilor sau grupelor de atomi.

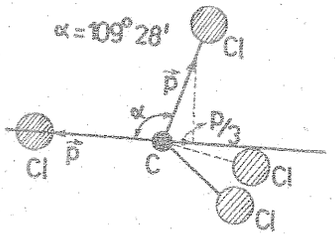


Fig.VII.13.Formula structurală şi momentele dipolare de legătură ale moleculei CCl_4.

Aşa, de exemplu, în cazul cloroformului, pozitivarea puternică a atomului de carbon, din cauza celor trei atomi de clor, împiedică, într-o anumită măsură, deplasarea electronilor spre atomii de clor. Tot din cauza influenţei reciproce a atomilor şi grupelor de atomi, se schimbă şi geometria moleculei, unghiurile Cl-C-Cl

devenind 112° în loc de 109°28', cît ar impune forma tetraedrică simetrică.

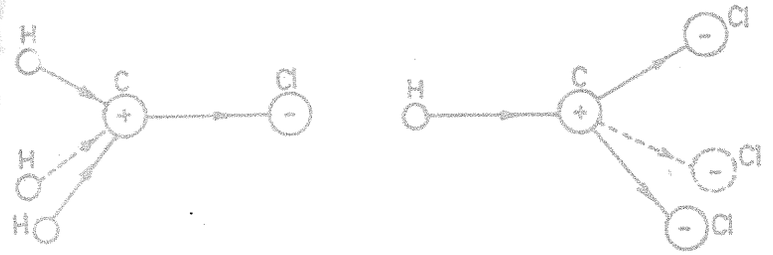


Fig.VII.14. Formulele structurale şi momentele dipolare de legătură ale moleculelor CH_3Cl(clorură de metil) şi CCl_3H(cloroform).

Neconcordanţa între momentele de dipol calculate şi cele determinate experimental, poate fi pusă şi pe seama unor dipoli atomici daţi de electronii neparticipanţi la legătură. Astfel amoniacul (NH_3) cu un unghi de 105° între legături, are un moment de dipol de 1,47 D.Triflorura de azot (NF_3), avînd o geometrie similară (unghiuri între legături de 103°) şi legături puternic polare în comparaţie cu amoniacul, are totuşi un moment de dipol de numai 0,234 D. Această situaţie se poate explica dacă se consideră că în ambele molecule există un dipol atomic care, la amoniac, se însumează, iar în triflorura de azot, se scade din momentul rezultant al legăturilor(fig.VII.15).

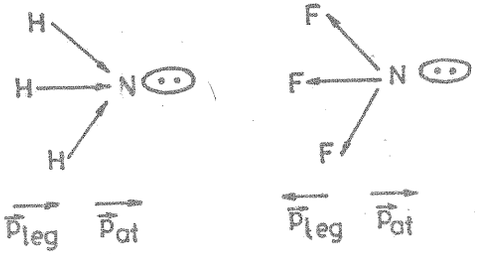


Fig.VII.15.Momentele dipolare de legătură şi atomice la triflorura de azot(NF_3)şi amoniac(NH_3)

D. PROPRIETATI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

VIII. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICA

VIII.1. Probleme generale

Proprietăţile magnetice ale substanţei sînt determinate de magnetismul particulelor din care este formată, de interacţiunile între aceste particule precum şi de interacţiunea cîmpului magnetic exterior cu momentele magnetice ale atomilor sau moleculelor. Momentul magnetic de natură electronică (asociat mişcării orbitale şi de spin a electronilor) al unui atom sau al unei molecule, este egal cu suma vectorială a momentelor tuturor electronilor existenţi în atom sau în moleculă. Cînd momentele magnetice orbitale şi de spin ale electronilor unui atom sau unei molecule dau un moment magnetic rezultant diferit de zero, substanţa este paramagnetică. In cazul compensării reciproce a componentelor momentelor, momentul total al atomului sau al moleculei este egal cu zero, ceea ce are loc în cazul atomilor aflaţi în starea ^1S şi a moleculelor în starea $^1\Sigma$. Un gaz format din astfel de atomi sau molecule va fi un gaz diamagnetic. Gazele inerte He, Ne, A, Kr, Xe, gazele moleculare, H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_6H_6 precum şi multe alte gaze, sînt diamagnetice. Proprietăţile magnetice ale unui astfel de sistem atomic sînt datorite interacţiunii cîmpului magnetic exterior cu momentul magnetic pe care-l induce în atom sau moleculă şi care, după legea inducţiei magnetice a lui Lenţz, este opus cîmpului inductor.

In afară de aceste momente, o serie de atomi şi molecule au un moment magnetic nuclear care, datorită masei mari a nucleelor în raport cu masa electronului, este mic faţă de momentul magnetic de natură electronică. In cazul moleculelor se pune în evidenţă şi un moment magnetic asociat mişcării de rotaţie a acestora.

Pentru caracterizarea stării magnetice a unei substanţe (probă macroscopică) se foloseşte magnetizaţia $\vec{M}$ care este o mărime numeric egală cu momentul magnetic al unităţii de volum. Fie $\vec{\mathcal{H}}$ cîmpul magnetic în care este plasată substanţa de studiat. Inducţia magnetică $\vec{B}$ este:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{\mathcal{H}} + \vec{M}) \qquad \text{VIII.1}$$

unde μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului iar $\vec{M}$ este magnetizaţia. Susceptibilitatea magnetică χ este definită ca:

$$\chi = \frac{M}{\mathcal{H}} \qquad \text{VIII.2}$$

Ţinînd seama de relaţia VIII.1 rezultă:

$$\chi = \frac{B}{\mu_0 \mathcal{H}} - 1 \qquad \text{VIII.3}$$

Raportul între B şi $\mu_0 \mathcal{H}$ defineşte permeabilitatea magnetică relativă

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 \mathcal{H}} = 1 + \chi$$

Substanţele cu o susceptibilitate magnetică negativă se numesc diamagnetice iar substanţele cu susceptibilitate pozitivă se numesc paramagnetice.

VIII.2. Susceptibilitatea diamagnetică

Diamagnetismul este o proprietate generală a substan-

ţei. In unele cazuri însă este mascat de un paramagnetism mai pronunţat şi poate scăpa observaţiei. El poate fi uşor observat la substanţele formate din atomi, ioni sau molecule care nu posedă moment magnetic de natură electronică, adică se găsesc în stările $^1S_0$ sau $^1\Sigma_0$. Sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior electronii capătă, datorită precesiei Larmor, o viteză unghiulară suplimentară, care le imprimă însuşiri magnetice. Pentru fundamentarea teoretică a diamagnetismului molecular, s-au elaborat mai multe teorii, o tratare riguroasă obţinîndu-se cu metodele mecanicii cuantice.

VIII.2a. Relaţia lui Lagevin pentru susceptibilitatea diamagnetică. $\chi<0$

Susceptibilitatea substanţelor diamagnetice a fost calculată pentru prima dată de către Langevin. Metoda clasică pentru calculul susceptibilităţii diamagnetice constă în următoarele: $\chi<0$

Un electron care descrie o orbită circulară de rază r, cu viteza v, determină un curent circular de intensitate

$$i = \frac{e\,v}{2\pi r} \qquad \text{VIII.4}$$

Acestui curent elementar îi corespunde, după electrodinamica clasică, un moment magnetic $\vec{\mu} = i\,\vec{a}$ unde $\vec{a}$ este un vector normal la planul orbitei, a cărui mărime este aria cercului descris de electron. Deci

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2}\,\vec{r} \times \vec{v} \qquad \text{VIII.5}$$

Aplicarea unui cîmp magnetic uniform $\vec{\mathcal{H}}$ este echivalentă, pentru un atom sau moleculă, cu suprapunerea unei rotaţii Larmor, de

$$\vec{\omega}_L = -\frac{e}{2m}\vec{\mathcal{B}}_0 \; ; \; \vec{\mathcal{B}}_0 = \mu_0 \vec{\mathcal{H}} \qquad \text{VIII.6}$$

peste mişcarea electronului, în absenţa cîmpului. Viteza unui electron suferă o variaţie, datorită rotaţiei, dată de relaţia

$$\Delta\vec{v} = \vec{\omega}_L \times \vec{r} = -\frac{e}{2m}\,\vec{\mathcal{B}}_0 \times \vec{r} \qquad \text{VIII.7}$$

Proiecţia momentului magnetic pe direcţia cîmpului este

$$\mu_{z,0} = \frac{e}{2}\,\vec{r} \times \vec{v} \cdot \vec{k} \qquad \text{VIII.8}$$

unde $\vec{k} = \frac{\vec{\mathcal{B}}_0}{\mathcal{B}_0}$ este vectorul unitar al inducţiei cîmpului magnetic. Variaţia momentului magnetic este:

$$\Delta\mu_{z,0} = \frac{e}{2}\,\vec{r} \times \Delta\vec{v} \cdot \vec{k} = \frac{-e^2}{4m} r^2 \mathcal{B}_0 = -\frac{e^2}{4m}(x^2+y^2)\,\mathcal{B}_0$$

Admiţînd că toate orientările orbitei în raport cu direcţia cîmpului au aceeaşi probabilitate, se poate arăta că

$$\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle r^2 \rangle \qquad \text{VIII.9}$$

unde $\langle r^2 \rangle$ este valoarea medie a pătratului razei orbitei.

Prin urmare:

$$\langle \Delta\mu_{z,0} \rangle = -\frac{e^2}{6m}\langle r^2 \rangle \mathcal{B}_0 \qquad \text{VIII.10}$$

Făcînd suma pentru toţi electronii i dintr-un atom sau o moleculă, vom avea:

$$\langle \Delta\mu_{z,0} \rangle_i = -\frac{e^2}{6m}\,\mathcal{B}_0 \sum_i \langle r_i^2 \rangle \qquad \text{VIII 11}$$

$\chi < 0$ sulfit diamagn.

In cazul atomilor şi moleculelor cu momente electronice compensate, mărimea $\langle \Delta\mu_{z,o} \rangle$ reprezintă momentul magnetic total. In acest caz, înmulţind $\langle \Delta\mu_{z,o} \rangle$ cu numărul lui Avogadro $\mathcal{N}$ şi împărţind cu $\mathcal{H}$, vom obţine, pentru susceptibilitatea molară χ_{mol} expresia :

$$\chi_{mol} = -\frac{e^2 \mu_o \mathcal{N}}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \qquad \text{VIII.12}$$

Ecuaţia VIII-12 este ecuaţia lui Langevin.

Valoarea negativă a susceptibilităţii magnetice indică existenţa efectului diamagnetic. Din expresia VIII.12 rezultă că susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură. Experimental se găseşte totuşi o uşoară variaţie a susceptibilităţii cu temperatura pentru substanţe care se prezintă în starea moleculară. Variaţia susceptibilităţii cu temperatura pentru substanţe moleculare, provine din variaţia distribuţiei sarcinilor într-o moleculă, produsă fie de către un eventual proces de depolimerizare, fie de către deplasarea moleculelor vecine. Acest ultim efect este cu atît mai pronunţat cu cît moleculele sînt mai apropiate. De exemplu apa, care este diamagnetică, are o susceptibilitate care creşte cu circa 0,013 % pe grad Celsius. Această dependenţă de temperatură, foarte slabă, se datoreşte depolimerizării moleculelor de apă cu temperatura ceea ce produce mici variaţii în structura învelişului electronic al moleculei de apă.

VIII.2b. Diamagnetismul molecular

Teoria clasică a diamagnetismului nu permite un calcul riguros al susceptibilităţii pentru gazele moleculare diamagnetice. Mecanica cuantică dă posibilitatea să se obţină soluţia completă a problemei iar în cazul moleculelor mai simple dă şi un rezultat cantitativ corect.

După Van Vleck, susceptibilitatea diamagnetică molară a moleculei fără moment electronic de spin rezultant, este dată de formula (x) :

$$\chi_{mol} = -\frac{\mathcal{N} e^2 \mu_o}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle + \frac{2}{3} \mathcal{N} \mu_o \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n|\mu_z|n'\rangle|^2}{E_{n'} - E_n}$$

VIII.13

unde $\mathcal{N}$ este numărul lui Avogadro, $\langle n | \mu_z | n' \rangle$ este elementul de matrice nediagonal al componentei z a momentului magnetic orbital care leagă starea E_n cu starea excitată $E_{n'}$, iar $E_{n'} - E_n$ este intervalul energetic dintre cele două stări. Termenul al doilea este cunoscut sub numele de paramagnetismul lui Van Vleck.

Depinzînd de mărimea relativă a celor doi termeni, susceptibilitatea molară poate fi pozitivă (paramagnetism slab) sau negativă (diamagnetică).

Elementele de matrice $\langle n | \mu_z | n' \rangle$ sînt nule doar în cîmpul nuclear de simetrie sferică, ceea ce se întîlneşte numai la atomi. In cazul moleculelor, termenul al doilea din relaţia VIII.13 nu este niciodată nul.

Calculul susceptibilităţii diamagnetice pentru moleculele biatomice, cu excepţia lui H_2, şi pentru moleculele mai complexe, prezintă mari dificultăţi deoarece funcţiile de undă ale

x S.V.Vonsovski: Teoria modernă a magnetismului, 1956, p.83 - 95.
J.L.Lopes - Fondements de la physique atomique, 1967 p.268 - 273.

electronilor în moleculă sînt greu de calculat în detaliu, iar pe de altă parte relaţia Langevin nu poate fi aplicată exact la un sistem multinuclear.

In tabelul VIII.1. prezentăm susceptibilitatea molară calculată şi determinată experimental de unii autori, pentru cîteva molecule mai simple. Cu unele excepţii, concordanţa cu datele experimentale este satisfăcătoare.

Tabelul VIII.1

Molecula	Susceptibilitatea calculată (χ_{mol} m^3/kmol) $.10^{+8}$	Valori experimentale (χ_{mol} m^3/kmol $.10^{+8}$
N_2	- 17	- 15,1
F_2	- 19	-
Cl_2	- 51,1	- 50,5
Br_2	- 73,9	- 50,4
H_2O	- 16	- 16,28
H_2	- 5,0 [1] ; - 4,99 [2] ; - 5,13 [3]	5,00

Pe baza unui bogat material experimental obţinut prin măsurarea susceptibilităţii diamagnetice a compuşilor organici şi anorganici, Pascal a constatat că susceptibilitatea magnetică χ_M, a moleculelor, în primă aproximaţie, se poate calcula din susceptibilităţile atomice χ_A (incremente atomice), admiţînd că acestea se compun aditiv. In a doua aproximaţie, la suma de incremente atomice se adaugă anumiţi termeni λ_j prin care se ţine seama de particularităţile de structură ale moleculei. El

[1] S.Wang, Phys. Rev., 31,579 (1928)

[2] N.Rosen, Phys. Rev.,38,2099 (1931)

[3] N.M.James, A.S.Coolidge, J.Chem.Phys., 1,825(1933)

propune următoarea formulă empirică

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_{A_i} + \sum \lambda_j \qquad \text{VIII.14}$$

unde n_i este numărul de atomi de tip i, χ_{A_i} este incrementul atomului de tip i, iar λ_j este o corecţie care depinde de natura legăturilor chimice dintre atomi în moleculă şi care poate fi pozitivă sau negativă. Această relaţie este îmbunătăţită de A.Pocault după care susceptibilitatea χ_M este

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_{A_i} + \sum_j n_j \lambda_j \qquad \text{VIII.15}$$

unde n_j este numărul de elemente de structură de tip j iar λ_j este incrementul elementului de structură de tip j. In tabelul VIII.2 este dată susceptibilitatea diamagnetică pentru cîteva elemente.

Intre valorile calculate pentru susceptibilitatea diamagnetică şi valorile măsurate, se obţine o concordanţă satisfăcătoare.

Tabelul VIII.2

Atomul	Susceptibilitatea magnetică (χ_{mol} m^3/kmol) 10^{+8}	Atomul	Susceptibilitatea magnetică (χ_{mol} m^3/kmol) 10^{+8}
H	- 3,68	Ag	- 39,06
C	- 7,54	Zn	- 17,01
N ciclic	- 5,79	Br	- 38,43
N catenă	- 6,97	I	- 56,00
O alcool	- 5,79	Li	- 5,29
O (aldehidă. cetonă)	+ 2,16	Na	- 11,6
F	- 7,91	K	- 23,3
Cl	-25,25	Mg	- 12,6
		Ca	- 20,16

In tabelul VIII.3 prezentăm incrementul λ_j pentru cîteva elemente de structură.

Tabelul VIII.3

Tipul de legătură (j)	Incrementul (λ_j m³/kmol)10⁺⁸
C = C	+ 6,91
C = C - C = C	+ 13,31
N = N	+ 2,32
C = N -	+ 10,24
C ≡ Br	+ 5,15
- C ≡ N	+ 1,o
Benzen	- 1,76
Ciclohexan	+3,77

VIII.3. Susceptibilitatea paramagnetică (χ)

VIII.3a. Teoria elementară a paramagnetismului

$\chi > 0$

La baza concepţiilor moderne asupra paramagnetismului se află teoria clasică a lui Langevin care interpretează efectul paramagnetic ca rezultat simultan al acţiunii de orientare, în cîmp, ale momentelor magnetice elementare şi al acţiunii de dezorientare ale acestor momente prin mişcări termice moleculare.

Să considerăm o substanţă paramagnetică care conţine n_0 sisteme atomice (atomi, ioni, molecule) în unitatea de volum, fiecare sistem atomic avînd un moment magnetic permanent $\vec{\mu}$. Energia de interacţiune dintre dipol şi un cîmp magnetic extern de inducţie $\vec{B}$ este

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos\theta \qquad \text{VIII.16}$$

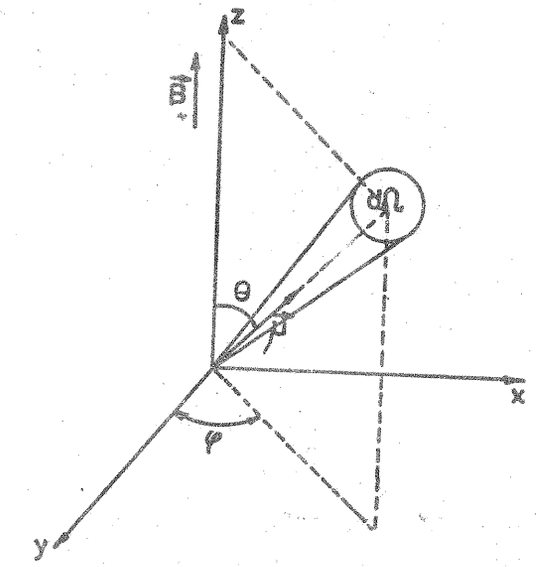


Fig. VIII.1

unde θ este unghiul pe care-l fac momentele elementare $\vec{\mu}$ cu direcţia cîmpului de inducţie $\vec{B}$ (direcţia OZ). Presupunînd valabilă statistica Boltzmann, numărul de sisteme atomice avînd energia E, cu momente magnetice cuprinse în unghiul solid $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ este :

$$dn = A \, e^{-E/kT} \qquad \text{VIII.17}$$

Numărul total de sisteme atomice din unitatea de volum este :

$$n_0 = A \int_0^{\pi} e^{-E/kT} \, 2\pi \sin\theta \, d\theta \qquad \text{VIII.18}$$

unde A este o constantă. In relaţia VIII.18 s-a considerat unghiul solid cuprins între unghiurile θ şi $\theta + d\theta$, luate în jurul cîmpului de inducţie $\vec{B}$.

Momentul magnetic al celor dn sisteme atomice în direcţia lui $\vec{B}$ fiind

$$\mu \, dn \cos\theta = \mu A e^{-E/kT} \, 2\pi \sin\theta \cos\theta \, d\theta \qquad \text{VIII.19}$$

pentru cei n_o atomi din unitatea de volum va rezulta magnetizaţia medie:

$$\langle M \rangle = 2\pi \mu A \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu \cdot B \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta \cos\theta \, d\theta \qquad \text{VIII.20}$$

Momentul magnetic mediu al unui singur sistem atomic după direcţia inducţiei cîmpului, va fi:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_o \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu \cdot B \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta \cos\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu \cdot B \cos\theta}{kT}\right) \sin\theta \, d\theta} \qquad \text{VIII.21}$$

Integrînd, se obţine:

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \text{cth}\,\alpha - \frac{1}{\alpha} \qquad \text{VIII.22}$$

unde

$$\text{cth}\,\alpha - \frac{1}{\alpha} = \mathcal{L}(\alpha) \qquad \text{VIII.23}$$

reprezintă funcţia lui Langevin, cu

$$\alpha = \frac{\mu \cdot B}{kT} \qquad \text{VIII.24}$$

Relaţia VIII.21 o putem scrie deci sub forma:

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \mathcal{L}(\alpha) = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu \cdot B}{kT}\right) \qquad \text{VIII.25}$$

Dar pentru $\alpha \ll 1$, deci $\mu \cdot B \ll kT$ (ceea ce, practic, are loc întotdeauna), se poate dezvolta în serie:

$$\text{cth}\,\alpha = \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \ldots \qquad \text{VIII.26}$$

şi neglijînd $\alpha^3/45$, se obţine pentru funcţia lui Langevin expresia:

$$\mathcal{L}(\alpha) \simeq \frac{\alpha}{3} \qquad \text{VIII.27}$$

In aceste condiţii

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2 B}{3kT} \qquad \text{VIII.28}$$

iar magnetizaţia este:

$$M = n_o \langle \mu_z \rangle = \frac{n_o \mu^2 B}{3kT} = \frac{C}{T} \cdot B \qquad \text{VIII.29}$$

Relaţia VIII.29 este cunoscută sub numele de legea lui Curie, unde constanta C este

$$C = \frac{n_o \cdot \mu^2}{3k} \qquad \text{VIII.30}$$

Din relaţia VIII.29 se obţine, pentru susceptibilitatea paramagnetică, expresia

$$\chi_p = \frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{n_o \mu^2 \mu_o}{3kT} \qquad \text{VIII.31}$$

care este pozitivă şi depinde de temperatură. Dacă înmulţim cu volumul molar, obţinem susceptibilitatea paramagnetică molară:

$$\chi_{mol} = \frac{N \mu^2 \mu_o}{3kT} \qquad \text{VIII.32}$$

$\chi > 0$ (susceptibilitate)

VIII.3b. Teoria cuantică a paramagnetismului. Cazul atomilor.

Un neajuns al teoriei clasice a paramagnetismului este ipoteza probabilităţii egale a tuturor unghiurilor, deci ipoteza că momentul magnetic propriu $\vec{\mu}$ poate avea orice orien-

tare față de direcția inducției magnetice $\vec{B}$. In realitatea proiecția momentului magnetic al atomilor sau moleculelor pe direcția inducției, are valori discrete, corespunzătoare valorilor discrete ale unghiului. Acest lucru se reflectă în calculul valorii medii a proiecției momentului magnetic $\vec{\mu}$ pe direcția inducției $\vec{B}$ (direcția oz) și deci în expresia susceptibilității.

Pentru susceptibilitatea magnetică a substanțelor, mecanica cuantică conduce la o expresie analoagă celei date de Langevin. Hamiltonianul unui sistem de electroni(atom)în cîmp magnetic se poate scrie sub forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}' \qquad \text{VIII.33}$$

în care $\hat{H}_o$ este hamiltonianul sistemului neperturbat iar $\hat{H}'$ este hamiltonianul sistemului perturbat, avînd expresia

$$\hat{H}' = - g_j \frac{e}{2m_o} B \hat{j}_z + \frac{e^2 B^2}{8 m_o} \sum_i (x_i^2 + j_i^2) \qquad \text{VIII.34}$$

în care $\hat{j}_z$ este operatorul componentei momentului cinetic total după cîmpul extern de inducție $\vec{B}$, orientat în direcția axei oz. In cazul atomului, $\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$, iar energia de perturbație corespunzătoare primului termen este:

$$E_J = - \vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = m_J \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{VIII.35}$$

m_J fiind numărul cuantic magnetic rezultant. Presupunînd că atomul se află în starea fundamentală caracterizată de numărul cuantic intern j, momentul magnetic total poate avea 2J + 1 orientări permise în cîmp magnetic. Conform legii de distribuție a lui Boltzmann, valoarea medie a proiecției momentului

magnetic pe direcția cîmpului este

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m_J} \mu_{J(z)} \exp(-E_J/kT)}{\sum_{m_J} \exp(-E_J/kT)} \qquad \text{VIII.36}$$

unde $\mu_{J(z)}$ este proiecția momentului magnetic după direcția inducției, corespunzătoare unei anumite stări de energie E_J. Tinînd seama că energia de interacțiune a dipolului, de moment μ_J, cu inducția B este VIII.35, se obține :

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m_J} g_J m_J \mu_B \exp(g_J m_J \mu_B \cdot B/kT)}{\sum_{m_J} \exp(g_J m_J \mu_B \cdot B/kT)} \qquad \text{VIII.37}$$

Dacă admitem condiția $\frac{\mu_J \cdot B}{kT} \ll 1$ (valori mici pentru B), se poate dezvolta exponențiala în serie și reținînd doar primii doi termeni, obținem :

$$\langle \mu_z \rangle \simeq \frac{g_J \mu_B \sum_{m_J} m_J + (g_J^2 \mu_B^2 \frac{B}{kT}) \sum_{m_J} m_J^2}{\sum_{m_J} (1 + g_J m_J \mu_B B/kT)} \qquad \text{VIII.38}$$

Valorile lui m_J sînt $-J, -J+1 \ldots J-1, J$, prin urmare

$$\sum_{m_J} m_J = 0 \; ; \quad \sum_{m_J} m_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1); \quad \sum_{m_J} (1+m_J) = 2J+1 \qquad \text{VIII.39}$$

Rezultă

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{J(J+1) g_J^2 \mu_B^2 \cdot B}{3 kT} = \frac{\mu^2 \cdot B}{3 kT} \qquad \text{VIII.40}$$

iar susceptibilitatea molară este :

$$\chi_{mol} = \mathcal{N} \frac{J(J+1) g_J^2 \mu_B^2 \mu_o}{3 kT} \qquad \text{VIII.41}$$

relaţie asemănătoare cu VIII.32.

Energia de perturbaţie corespunzătoare termenului al doilea al hamiltonianului VIII.34 este valoarea medie a acestuia,

$$E' = \frac{e^2 B^2}{8 m_o} \sum_i \langle x_i^2 + y_i^2 \rangle \qquad \text{VIII.42}$$

Pentru o distribuţie de sarcină cu simetrie sferică avem:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle$$

Cu această condiţie, relaţia VIII.42 devine

$$E' = \frac{e^2 B^2}{8 m_o} \cdot \frac{2}{3} \sum \langle r_i^2 \rangle \qquad \text{VIII.43}$$

Proiecţia momentului magnetic pe direcţia inducţiei magnetice este, prin definiţie,

$$\mathcal{M}'_{(B)} = - \frac{\partial E'}{\partial B} \qquad \text{VIII.43 bis}$$

Deci relaţiile VIII.43 şi VI.43 bâs conduc la expresia:

$$\mathcal{M}'_{(B)} = - \frac{e^2 B}{6 m_o} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \qquad \text{VIII.44}$$

Mecanica cuantică dă deci aceeaşi expresie pentru susceptibilitatea diamagnetică ca şi teoria clasică. Menţionăm că expresia VIII.41 dă, pentru susceptibilitatea paramagnetică, rezultate în concordanţă foarte bună cu experienţa. In concluzie,

susceptibilitatea molară pentru atomi se scrie sub forma :

$$\chi_{total} = \chi_{para} + \chi_{dia} = \frac{\mathcal{N} J(J+1)\, g_J^2 \mu_B^2 \mu_o}{3 kT} - \frac{e^2 \mu_o \mathcal{H}}{6 m_o} \sum_i \langle x_i^2 \rangle$$

Dacă cuplajul spin-orbită este rupt, relaţia VIII.41 devine :

$$\chi_{mol} = \mathcal{N} \frac{[L(L+1) + 4\, S(S+1)] \mu_B^2 \mu_o}{3 kT} \qquad \text{VIII.45}$$

$\chi > 0$ (susceptibilitate)

VIII.3e. Paramagnetismul moleculelor

Majoritatea moleculelor sînt diamagnetice deoarece ele conţin, de obicei, un număr par de electroni care formează pături complete ($\Lambda = 0$, Σ şi $S = 0$, deci starea $^{2S+1}\Sigma = {}^1\Sigma = \chi$), neutre din punct de vedere magnetic. Există şi unele excepţii la această regulă ; este cazul moleculei de oxigen, paramagnetică, care are un număr par de electroni dar aceştia nu formează, în stare normală, pături complete, deci starea fundamentală nu este $^1\Sigma$. Numărul cuantic de spin rezultant fiind $S = 1$, starea fundamentală este $^3\Sigma$.

Moleculele cu un număr impar de electroni, mai puţin numeroase, sînt paramagnetice. Un exemplu îl constituie molecula de oxid de azot.

Moleculele aflate în stările $^2\Sigma$, $^3\Sigma$... au spin diferit de zero ceea ce duce la apariţia unor proprietăţi paramagnetice cum este cazul, de exemplu, al moleculelor O_2, NO_2, ClO_2, NO, etc. al căror termen fundamental este $^2\Sigma$ cu $\chi \neq 1$. In acest caz momentul magnetic total se reduce la momentul mag-

netic de spin pentru care proiecţia, pe direcţia cîmpului, este;

$$\mu_{S(z)} = g_s m_S \mu_B \qquad \text{VIII.46}$$

unde

$$m_S = S, S-1 \ldots -S \qquad \text{VIII.46a}$$

Pentru calculul susceptibilităţii magnetice în cazul termenilor Σ, putem folosi formula VIII.41 în care punem $J = S$ şi $g_j = g_S = 2$. Astfel obţinem relaţia

$$\chi_{mol} = \frac{4 \mu_B^2 \mathcal{N} S(S+1) \mu_0}{3 kT} \qquad \text{VIII.47}$$

Pentru $O_2 (S = 1)$ obţinem

$$\chi_{mol} = \frac{8 \mathcal{N} \mu_B^2 \mu_0}{3 kT} = \frac{12{,}4 \cdot 10^{-3}}{T} \qquad \text{VIII.48}$$

La temperatura de 20°C rezultă $\chi_{mol} = 4{,}23 \cdot 10^{-5}$ m^3/kmol în concordanţă cu experienţa care dă $\chi_{mol} = 4{,}27 \cdot 10^{-5}$ m^3/kmol. La presiuni joase, relaţia VIII.53 este satisfăcută într-un interval larg de temperaturi (143° - 720°K).

In cazul general al unui termen molecular cu Λ şi S diferiţi de zero, momentul magnetic al unei molecule biatomice pe direcţia axei internucleare este :

$$\mu = \mu_B (\Lambda + 2\tilde{\Sigma}) \qquad \text{VIII.49}$$

Primul termen reprezintă momentul magnetic orbital al moleculei iar al doilea, momentul magnetic de spin.

S-au studiat experimental mai multe sisteme molecu - lare, care prezintă moment magnetic orbital cum sînt, " radicalii " NO, OH, SH, SeH, TeH etc. De exemplu starea fundamentală pentru moleculele NO, OH, SH este $^2\Pi_{1/2,3/2}$.

Momentul magnetic în starea $^2\Pi_{1/2}$ este :

$$\mu = \Lambda \mu_B + g_s \mu_B \tilde{\Sigma} = (1 - g_s \tfrac{1}{2}) \mu_B \qquad \text{VIII.50}$$

Ţinînd seama că $g_s = 2{,}0023$ rezultă :

$$\mu = 0{,}00116 \ \mu_B \qquad \text{VIII.50a}$$

Deoarece acest moment este foarte mic, se consideră adesea că această stare este lipsită de moment magnetic.

Momentul magnetic electronic corespunzător stării $^2\Pi_{3/2}$ va fi :

$$\mu = (1 + \tfrac{1}{2} \cdot g_s) \mu_B \simeq 2 \mu_B \qquad \text{VIII.51}$$

Stările $^2\Pi_{1/2}$ şi $^2\Pi_{3/2}$ în cazul moleculei de oxid de azot sînt separate prin 120 cm^{-1}. La temperatura normală, oxidul de azot se prezintă ca un amestec de molecule în cele două stări. Experienţa arată că susceptibilitatea magnetică scade odată cu temperatura ceea ce este o dovadă că starea $^2\Pi_{1/2}$ este mai joasă.

Proiecţia momentului magnetic electronic al moleculei pe direcţia vectorului $\vec{B}$ (direcţia axei oz) este :

$$\mu_z = \mu_B (\Lambda + 2\tilde{\Sigma}) \cos \theta \qquad \text{VIII.52}$$

unde θ este unghiul format de axa moleculei (direcţia momentului magnetic al moleculei biatomice) cu direcţia cîmpului magnetic de inducţie $\vec{B}$. Valoarea medie a mărimii μ_z în acest caz este egală cu

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_B^2 (2\tilde{\Sigma} + \Lambda)^2}{3kT} B \qquad \text{VIII.53}$$

de unde, pentru susceptibilitatea paramagnetică molară, se găseşte:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_B^2 (\Lambda + 2\tilde{\Sigma})^2 \mu_0 \mathcal{N}}{3\,kT} \qquad \text{VIII.54}$$

Această relaţie este aplicabilă în cazul termenilor caracterizaţi printr-o interacţiune puternică $(\vec{S}, \vec{\Lambda})$, cînd se realizează cuplajul de tip Hund a. Această interacţiune determină mărimea scindării termenului spectral şi deci drept criteriu de aplicabilitate a formulei VIII.54 , se poate lua inegalitatea $h\Delta\nu \gg kT$ unde $\Delta\nu$ este lărgimea multipletului de structură fină.

In cazul cînd $h\Delta\nu \ll kT$, deci cînd energia de interacţiune $(\vec{S}, \vec{\Lambda})$ este mică în comparaţie cu energia termică medie, în primă aproximaţie putem considera spinul ca un vector liber. In acest caz succeptibilitatea magnetică se va obţine cu ajutorul relaţiei

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_B^2}{3\,kT} \left[4\,S(S+1) + \Lambda^2 \right] \mu_0 \mathcal{N} \qquad \text{VIII.55}$$

Toate cazurile examinate mai sus se referă la termeni moleculari izolaţi. Sînt însă cazuri cînd în apropierea unui termen dat există un alt termen care posedă proprietăţi magnetice diferite.Un astfel de caz îl prezintă, de exemplu, molecula NO,pentru care termenul fundamental este termenul $^2\Pi_{1/2,\,3/2}$. Diferenţa energiilor acestor două nivele este de ordinul kT chiar la temperatura camerei. Susceptibilitatea magnetică este, în acest caz, determinată de componentele $^2\Pi_{1/2}$ şi $^2\Pi_{3/2}$ cu proprietăţi magnetice diferite.

Experienţa a arătat că dependenţa susceptibilităţii magnetice a gazului NO de temperatură nu se supune legii lui Curie.

Van Vleck a dedus, pentru acest caz, o relaţie mai precisă a susceptibilităţii, relaţie care are următoarea formă:

$$\chi_{mol} = \frac{4}{3}\frac{\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{1 - e^{-x} + x\,e^{-x}}{x + x\,e^{-x}} \mu_0 \mathcal{N} \qquad \text{VIII.56}$$

unde $x = \frac{h\Delta\nu}{kT}$, $\Delta\nu$ fiind diferenţa energiilor celor două componente ale dubletului $^2\Pi$, egală cu 120 cm^{-1}. Relaţia s-ar mai putea scrie şi sub forma:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{ef}^2}{3\,kT} \mu_0 \qquad \text{VIII.57}$$

unde am introdus momentul magnetic efectiv

$$\mu_{ef} = 2\mu_B \sqrt{\frac{1 - e^{-x} + x\,e^{-x}}{x + x\,e^{-x}}} \qquad \text{VIII.58}$$

In figura VIII.2 se prezintă curba de magnetizare a oxidului de azot, calculată cu formula VIII.58 (curba plină) şi experimentală (curba punctată). Concordanţa este foarte bună ceea ce este o confirmare a valabilităţii teoriei cuantice a paramagnetismului molecular.

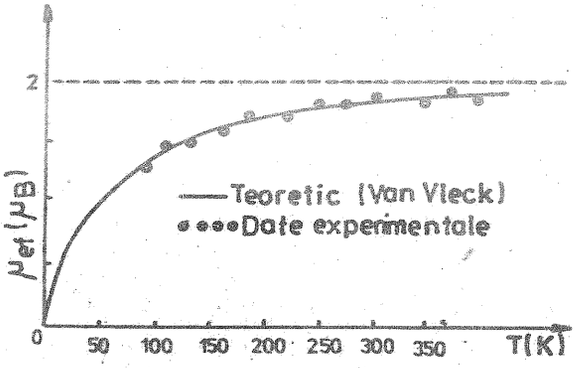


Fig.VIII.2.Curba de magnetizare a oxidului de azot NO

VIII.3d. Susceptibilitatea paramagnetică a nucleelor. (χ_{nucl})

Moleculele pentru care momentul cinetic de spin nuclear este diferit de zero, prezintă un moment magnetic nuclear:

$$\vec{\mu}_n = \gamma_I \hbar \cdot \vec{I}^x \qquad \text{VIII.59}$$

unde γ_I este raportul giromagnetic nuclear iar $I^x = \sqrt{I(I+1)}$, I fiind numărul cuantic de spin nuclear. Mărimea momentului magnetic nuclear este

$$\mu_n = g_I \mu_I \sqrt{I(I+1)} \qquad \text{VIII.60}$$

$\mu_I = \frac{e\hbar}{4\pi m_p}$ este magnetonul nuclear iar g_I este factorul giromagnetic nuclear.

Ținînd seama de VIII.60, obținem, pentru susceptibilitatea paramagnetică a nucleelor, expresia:

$$\chi_{nucl} = \frac{N \mu_0 g_I^2 \mu_I^2 \sqrt{I(I+1)}}{3kT} \qquad \text{VIII.61}$$

Ca urmare a diferenței mari între masa electronului și cea a protonului, susceptibilitatea paramagnetică a nucleelor este de $\approx 10^3$ ori mai mică decît cea electronică. Ca urmare, aceasta poate fi în mod obișnuit neglijată chiar față de susceptibilitatea diamagnetică. Doar la temperaturi joase χ_{nucl} este comparabil cu χ_{dia}.

VIII.4. Momentul magnetic de rotație

Pe lîngă momentele magnetice orbital și de spin, molecula poate avea și un moment magnetic care rezultă din rotația ei. Acest moment este mult mai mic decît momentele electronice de-

oarece viteza de rotație a moleculei este foarte mică în raport cu viteza de rotație a electronilor pe orbită.

Să considerăm că cea mai simplă moleculă biatomică, molecula de hidrogen, se rotește cu viteza unghiulară $\vec{\omega}$ în jurul axei z, perpendiculară pe axa internucleară. Considerăm că în timpul rotației, distribuția de sarcină în moleculă nu se schimbă (distribuția de sarcină rigidă). Momentul magnetic de rotație va fi compus din două părți: una datorită rotației nucleelor (protonilor) iar a doua datorită rotației învelișului electronic.

Rotația ambelor nuclee față de centrul comun de masă, caracterizată prin numărul cuantic j, duce la apariția unui moment magnetic dipolar a cărui componentă după axa z este:

$$\vec{\mu}_{z,p} = \frac{\hbar}{2} \frac{e}{M^x} \cdot \vec{j} \qquad \text{VIII.62}$$

unde M^x este masa redusă a sistemului format din cei doi protoni.

Momentul magnetic dat de rotația învelișului electronic, în ipoteza unei distribuții rigide de sarcină, va fi:

$$\vec{\mu}_{z,el} = -\frac{e}{2} \vec{\omega}_z \sum_{i=1}^{2} \langle (x_i + y_i) \rangle \qquad \text{VIII.63}$$

și se mai numește "moment magnetic de antrenare". Deoarece sarcina nucleelor este de semn contrar sarcinii electronice, acest moment este opus momentului dat de rotația nucleelor. Valoarea medie o putem calcula cu ajutorul funcției de undă a stării neperturbate ψ_0, deci:

$$\vec{\mu}_{z,el} = -\frac{e}{2}\vec{\omega}_z \langle \psi_0 | x^2 + y^2 | \psi_0 \rangle \qquad \text{VIII.64}$$

Dar viteza unghiulară $\vec{\omega}_z$ o putem exprima sub forma

$$\vec{\omega}_z = \frac{\hbar}{J_z}\vec{j} \qquad \text{VIII.65}$$

unde cu J_z s-a notat momentul de inerţie după axa z, care se defineşte prin relaţia

$$J_z = M^x r_e^2 = \frac{M_p r_e^2}{2} \qquad \text{VIII.66}$$

r_e fiind distanţa internucleară iar Mp masa protonului (se consideră că şi învelişul electronic se roteşte tot cu viteza unghiulară ω_z). Din relaţiile VIII.64, VIII.65 şi VIII.66 rezultă:

$$\mu_{z,el} = -\frac{e\hbar}{M_p r_e^2} \cdot j \sum_{i=1}^{2} \langle (x_i^2 + y_i^2) \rangle \qquad \text{VIII.67}$$

Momentul magnetic de rotaţie total, neperturbat, va fi:

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{M_p} j - \frac{e\hbar}{M_p r_e^2} \cdot j \cdot \sum_{i=1}^{2} \langle (x_i^2 + y_i^2) \rangle \qquad \text{VIII.68}$$

sau

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{M_p} j - \frac{e\hbar}{M_p r_e^2} \langle \psi_0 | x^2 + y^2 | \psi_0 \rangle j \qquad \text{VIII.69}$$

Dacă considerăm molecula de hidrogen în starea de rotaţie fundamentală $j = 1$ şi luăm $r_e = 1{,}4$ u.a, iar funcţia $\langle 0|x^2+y^2|0\rangle = 1{,}54$ u.a, se obţine:

$$\mu_z = 2\mu_n\left(1 - \frac{1{,}54}{1{,}96}\right) \simeq 0{,}44\,\mu_n$$

Valoarea momentului de rotaţie obţinută experimental este $\mu_z = +0{,}88921\,\mu_n$ deci diferă mult de valoarea teoretică. Rezultă că contribuţia electronilor la momentul de rotaţie al moleculei este mai mică decît cea obţinută în ipoteza unei distribuţii de sarcină rigidă.

Această neconcordanţă se înlătură dacă se ţine seama de influenţa pe care o are cîmpul magnetic creat de nucleele în rotaţie, asupra învelişului electronic. Acest cîmp induce în învelişul electronic un moment magnetic care se poate considera ca fiind format din două părţi: prima parte este determinată de diamagnetismul păturii electronice la o distribuţie neperturbată a sarcinii (distribuţie ce există în absenţa cîmpului) iar a doua parte este pusă pe seama schimbării distribuţiei de sarcină sub acţiunea cîmpului magnetic al nucleelor ce se rotesc. După cum arată calculele, momentul diamagnetic compensează momentul magnetic de antrenare şi rămîne momentul indus al învelişului electronic care împiedică rotaţia nucleelor. Această situaţie se poate interpreta ca o rămînere în urmă a rotaţiei păturii electronice faţă de rotaţia nucleelor ca urmare a acţiunii cîmpului magnetic al nucleelor ce se rotesc.

Acţiunea rotaţiei nucleelor asupra păturii electronice este proporţională cu viteza de rotaţie a acestora şi prin urmare cu j, deci momentul de rotaţie real al moleculei este proporţional cu j ca şi momentul pur de rotaţie al nucleelor (VIII.62) şi se poate scrie sub forma:

$$\vec{\mu}_j = \mu_K \cdot g_j \cdot \vec{j} \qquad \text{VIII.70}$$

unde g_j este un factor giromagnetic molecular iar μ_K este de ordinul de mărime al magnetonului nuclear μ_n. Calculul exact al lui g_j, în cazul general, este foarte dificil de aceea el trebuie să se determine experimental. In cazul moleculelor liniare şi deci biatomice, vom folosi pentru momentul de rotaţie, expresia :

$$\vec{\mu}_j = \mu_n g_j \cdot \vec{j} \qquad \text{VIII.71}$$

Teoria detaliată pentru molecula H_2 a fost dezvoltată de Wick şi generalizată de Ramsey şi alţii [x] .

Evaluarea momentelor de rotaţie pentru moleculele neliniare este destul de dificilă datorită existenţei mai multor axe principale de inerţie. De aceea cele mai multe determinări experimentale s-au făcut pentru molecule liniare. Rezultate foarte bune se obţin prin metodele de rezonanţă magnetică.

---

[x]- G.C.Wick, Phys.Rev., 73,51, (1948)

- N.P.Ramsey, Phys.Rev., 58, 226 (1940); 87, 1075 (1952) (Citat după Devies, Electric and Magnetic Properties of Molecules).

IX. SCINDAREA NIVELELOR DE ROTATIE IN PREZENTA UNUI CIMP MAGNETIC EXTERN

Interacţiunea moleculelor cu un cîmp magnetic extern o vom analiza făcînd distincţie între moleculele care posedă moment magnetic de origine electronică (molecule paramagnetice) şi cele care nu posedă un astfel de moment magnetic (molecule diamagnetice). In primul caz momentul magnetic molecular este de ordinul de mărime a magnetonului Bohr - Procopiu iar despicările magnetice ale nivelelor sînt mari şi accesibile spectroscopiei optice. In al doilea caz rotaţia moleculei diamagnetice creează un moment magnetic foarte mic, comparabil, în mărime, cu momentul magnetic nuclear; despicările nivelelor de rotaţie în cîmp magnetic extern sînt foarte mici, accesibile spectroscopiei herţiene.

In cele ce urmează ne vom referi mai mult la moleculele liniare şi în particular, la molecula biatomică.

IX.1. Molecule care posedă paramagnetism electronic

Momentele magnetice moleculare amintite mai sus se compun şi dau un moment rezultant. In cele ce urmează vom folosi un model vectorial molecular care să ilustreze modul de compunere a momentelor cinetice şi magnetice şi ne vom referi doar la două tipuri extreme de cuplaj şi anume cazul Hund a şi cazul Hund b.

Cazul a. Considerăm o moleculă biatomică caracterizată printr-un moment cinetic orbital $\vec{\Lambda}$, un moment cinetic de spin $\vec{\Sigma}$ şi un moment de rotaţie pură $\vec{j}$ (fig.IX.1.)Momentul

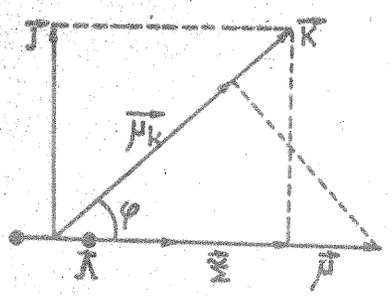


Fig.IX.1. Modelul vectorial al momentelor cinetice şi magnetice ale moleculei (cazul Hund a)

de rotaţie resultant este :

$$\vec{K} = \vec{\Omega} + \vec{J}$$

unde $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$. Mărimea momentului de rotaţie este :

$$|\vec{K}| = \sqrt{K(K+1)}\,\hbar$$

iar numărul cuantic de rotaţie K, pentru o stare electronică dată, poate lua valorile

$$K = \Omega, \Omega+1, \Omega+2 \ldots$$

Notăm cu $\vec{\mu}$ momentul magnetic asociat mişcării orbitale şi de spin electronic, care este dirijat după axa moleculei (axa internucleară). Momentul magnetic asociat rotaţiei moleculei fiind mic, îl neglijăm.

Ţinînd seama de mărimea momentului magnetic orbital şi de spin ($\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\,\mu_B$; $\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B$), momentul magnetic total al moleculei, dirijat după axa moleculei, va avea mărimea

$$\mu = (\Lambda + 2\tilde{\Sigma})\,\mu_B \qquad \text{IX.1}$$

Acest moment are o componentă după direcţia momentului de rotaţie rezultant $\vec{K}$, notată în figură cu $\vec{\mu}_K$, egală în mărime, cu :

$$\mu_K = \mu \cdot \cos\varphi$$

Dar

$$\cos\varphi = \frac{\Lambda + \tilde{\Sigma}}{\sqrt{K(K+1)}} \qquad \text{IX.2}$$

deci

$$\mathcal{M}_K = (\Lambda + 2\tilde{\Sigma}) \cdot \mu_B \cdot \frac{\Lambda + \tilde{\Sigma}}{\sqrt{K(K+1)}} \qquad \text{IX.3.}$$

Acest moment magnetic îl putem scrie şi sub forma

$$\mathcal{M}_K = \sqrt{K(K+1)} \cdot \mu_B \cdot g_K \qquad \text{IX.4}$$

unde g_K este factorul giromagnetic molecular (factorul lui Landé) şi are expresia

$$g_K = \frac{(\Lambda + \tilde{\Sigma})(\Lambda + 2\tilde{\Sigma})}{K(K+1)} \qquad \text{IX.5}$$

Dacă molecula care are un astfel de moment magnetic se găseşte într-un cîmp magnetic extern, momentul magnetic al moleculei, deci molecula, efectuează o precesie în jurul direcţiei cîmpului (fig.IX.2). Energia de interacţiune a dipolului cu cîmpul magnetic este

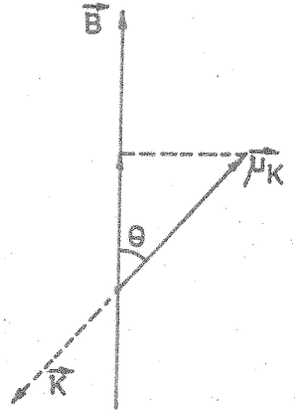


Fig.IX.2

$$E_K = -\vec{\mathcal{M}}_K \cdot \vec{B} = \mathcal{M}_K \cdot B \cos(\vec{K}, \vec{B})$$

sau

$$E_K = \mathcal{M}_K \cdot B \frac{m_K}{\sqrt{K(K+1)}} \qquad \text{IX.6}$$

Inlocuind valoarea momentului magnetic (rel.VIII.75) obţinem:

$$E_K = \mu_B \cdot B \cdot g_K \cdot m_K \qquad \text{IX.7}$$

unde g_K are valoarea amintită mai sus (rel.VIII.66) iar m_K este un număr cuantic magnetic care cuantifică proiecţia momentului cinetic $\vec{K}$ şi a momentului magnetic $\vec{\mathcal{M}}_K$ după direcţia vectorului $\vec{B}$ şi poate avea valorile: $m_K = K, K-1, K-2 \ldots\ldots -K$. Rezultă că în prezenţa unui cîmp magnetic extern, un nivel de rotaţie K se scindează în

$2K + 1$ subnivele magnetice, (Fig.IX.3) echidistante.

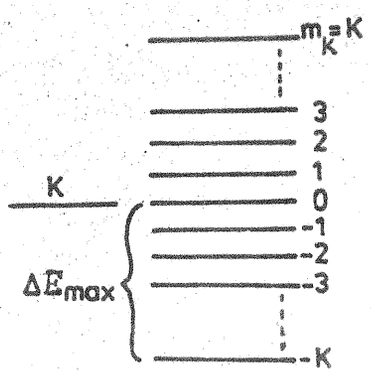


Fig.IX.3.

Valoarea cea mai mare a energiei subnivelelor magnetice corespunzătoare unui anumit K este:

$$E_{K,max} = \frac{(\Lambda + 2\tilde{\Sigma})(\Lambda + \tilde{\Sigma})}{K + 1}\mu_B.B \qquad \text{IX.8}$$

Se vede că această despicare se micşorează repede pe măsură ce numărul cuantic de rotaţie K creşte şi devine mult mai mică decît despicarea normală $\mu_B.B$.

Energia de interacţiune E_K variază mult după natura stării electronice a moleculei. De exemplu stările $^1\Sigma$, $^3\Pi_0$, $^2\Pi$ 1/2 nu prezintă descompunere magnetică deoarece în primele două cazuri $\Lambda + \tilde{\Sigma} = 0$ iar în cazul al treilea $\Lambda + 2\tilde{\Sigma} = 0$; în toate cele trei cazuri $E_K = 0$.

Intre nivelele magnetice se pot induce, cu ajutorul unui cîmp de radiofrecvenţă, tranziţii de rezonanţă magnetică. Studiul acestor tranziţii fac posibilă determinarea, cu o foarte bună precizie, a momentelor magnetice şi a altor mărimi care caracterizează starea moleculelor.

Cazul b. Interacţiunea spin - orbită este neglijabilă în raport cu rotaţia moleculei. Momentul cinetic orbital $\vec{\Lambda}$ se compune cu momentul de rotaţie $\vec{J}$ şi se obţine momentul rezultant $\vec{K'}$ iar acesta se compune cu momentul cinetic de spin $\vec{S}$ şi se obţine momentul total de rotaţie $\vec{K}$. Acestor momente cinetice le corespund momente magnetice. Notăm cu

$\vec{\mu}_\Lambda$, $\vec{\mu}_J$, $\vec{\mu}_{K'}$, şi $\vec{\mu}_K$ momentele magnetice corespunzătoare celor patru momente cinetice menţionate mai sus(fig.IX.4)

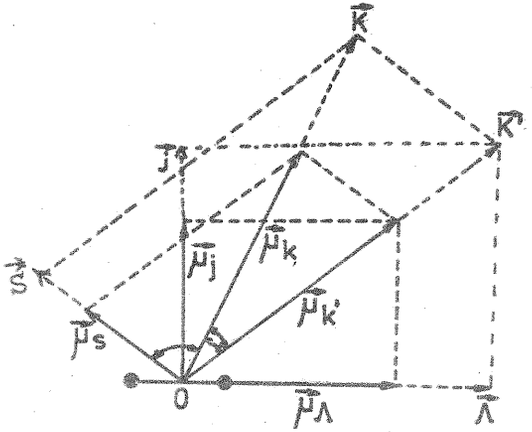


Fig.IX.4. Modelul vectorial al momentelor cinetice şi magnetice ale moleculei(cazul Hund b).

Tinînd seama de cuplajele care se realizează, să stabilim expresia momentului magnetic al moleculei, orientat după momentul cinetic de rotaţie $\vec{K}$.

Din compunerea momentului magnetic orbital cu cel de rotaţie pură, obţinem momentul

$$\vec{\mu}_{K'} = \vec{\mu}_\Lambda + \vec{\mu}_J \qquad \text{IX.9}$$

a cărui mărime este

$$\mu_{K'} = \mu_\Lambda \cos(\vec{K'}, \vec{\Lambda}) + \mu_J \cos(\vec{K'}, \vec{J}) \qquad \text{IX.10a}$$

sau

$$\mu_{K'} = \Lambda \mu_B \cos(\vec{K'}, \vec{\Lambda}) + g_m \sqrt{J(J+1)}\,\mu_n \cos(\vec{K'}, \vec{J}) \qquad \text{IX.10 b}$$

Al doilea termen care conţine magnetonul nuclear, fiind cu trei ordine de mărime mai mic decît primul ($\mu_N/\mu_B \approx 10^{-3}$), îl vom neglija şi obţinem

$$\mu_{K'} = \Lambda^2 \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{\sqrt{K'(K'+1)}} \qquad \text{IX.11}$$

Componenta momentului magnetic după direcţia momentului cinetic este:

$$\mu_K = \mu_{K'} \cos(\vec{K'},\vec{K}) + \mu_S \cos(\vec{S},\vec{K}) \qquad \text{IX.12}$$

Din figură rezultă

$$\cos(\vec{K},\vec{K'}) = \frac{K(K+1)+K'(K'+1)-S(S+1)}{2\sqrt{K(K+1)}\sqrt{K'(K'+1)}} \qquad \text{IX.13a}$$

şi

$$\cos(\vec{K},\vec{S}) = \frac{K(K+1)+S(S+1)-K'(K'+1)}{2\sqrt{K(K+1)}\sqrt{S(S+1)}} \qquad \text{IX.13.b}$$

Inlocuind în relaţia IX.12 obţinem:

$$\mu_K = \frac{\Lambda^2 \mu_B}{\sqrt{K'(K'+1)}} \cdot \frac{K(K+1)+K'(K'+1)-S(S+1)}{2\sqrt{K(K+1)}\sqrt{K'(K'+1)}} + 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{K(K+1)+S(S+1)-K'(K'+1)}{2\sqrt{K(K+1)}\sqrt{S(S+1)}}$$

Grupînd termenii şi scoţînd forţat în factor $\sqrt{K(K+1)}$, obţinem

$$\mu_K = \mu_B \sqrt{K(K+1)} \cdot g_m \qquad \text{IX.15}$$

unde g_m este factorul giromagnetic molecular şi este dat de expresia:

$$g_m = \frac{1}{K(K+1)} \left\{ \frac{\Lambda^2}{2K'(K'+1)} \left[K(K+1)+K'(K'+1)-S(S+1) \right] + \left[K(K+1)+S(S+1)-K'(K'+1) \right] \right\} \qquad \text{IX.16}$$

Pentru moleculele care se află în starea $^3\Sigma$ ($\Lambda = 0$, $S = 1$) factorul giromagnetic devine

$$g_m = \frac{K(K+1) + S(S+1) - K'(K'+1)}{K(K+1)} \qquad \text{IX.17}$$

Dacă o astfel de moleculă se găseşte într-un cîmp magnetic extern de inducţie $\vec{B}$, ea va interacţiona cu cîmpul. Energia de interacţiune se scrie sub forma

$$E_{K,K'} = g_m m_K \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{IX.18}$$

Rezultă că şi în acest caz, în prezenţa unui cîmp magnetic, un nivel de rotaţie K se poate scinda în 2K + 1 subnivele magnetice. Considerăm drept exemplu molecula de oxigen (O_2). In virtutea condiţiilor de simetrie, în molecula simetrică $^{16}O^{16}O$ formată din atomi fără spin nuclear, sînt posibile numai stările de rotaţie impare K' = 1, 3, 5 ... Valorile lui K sînt: K = K' + S, K' + S - 1 .. |K' - S|. In tabelul IX.1 sînt indicate cîteva valori care se obţin pentru g_m şi K în cazul moleculei de oxigen, pentru care numărul cuantic de spin electronic este S = 1.

Tabelul IX.1

K'	1			3			5		
K	0	1	2	2	3	4	4	5	6
g_m	0	1	1	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{3}$

Din tabel rezultă numărul de nivele în care se poate scinda, în prezenţa unui cîmp magnetic, un nivel de rotaţie caracterizat prin numerele cuantice K şi K'.

In cazul în care cîmpul magnetic este puternic, spinul se orientează direct în raport cu cîmpul extern (cuplajul magnetic între momentul de spin şi momentul de rotaţie $\vec{K}'$ este slab) şi are loc un efect Paschen-Back, factorul lui Landé(g_m) tinzînd spre valoarea $g_m = 2$.

Analiza tranziţiilor între nivelele de orientare magnetică ale moleculelor, furnizează valori numerice ale constantelor de cuplaj care leagă momentul magnetic de origine electronică, de momentul magnetic asociat rotaţiei moleculare.

IX.2. Molecule diamagnetice

Majoritatea moleculelor biatomice şi poliatomice, în stare fundamentală, au o configuraţie electronică lipsită de moment magnetic. Momentul magnetic molecular este datorit rotaţiei moleculei şi are mărimea :

$$\mu_j = g_j \cdot \mu_n \cdot \sqrt{j(j+1)}$$

Deci pentru o moleculă în starea $^1\Sigma$ şi care conţine numai nuclee cu spin nuclear nul, momentul μ_j reprezintă momentul magnetic total al moleculei.

Energia de interacţiune cu un cîmp magnetic extern, de inducţie $\vec{B}$, este :

$$E_J = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = - g_j \mu_n \cdot B m_j \qquad \text{IX.19}$$

cu $m_j = j, j-1 \ldots\ldots -j.$

Momentele magnetice de rotaţie se pot determina din efectul Zeeman la liniile de absorbţie în domeniul microundelor sau prin metoda rezonanţei magnetice în fascicul molecular. Dar momentele magnetice de rotaţie fiind foarte mici, zecimi sau sutimi de μ_n, despicările Zeeman sînt deasemenea foarte mici. De exemplu, pentru un cîmp de inducţie B $\simeq$ 1 Tesla, rezultă $E_j \simeq 10^{-4} cm^{-1}$.

La tranziţia între două nivele de rotaţie ($j \longrightarrow j'$), în prezenţa unui cîmp de inducţie $\vec{B}$, despicarea liniei este dată de relaţia

$$\Delta\nu = \frac{\mu_n \cdot B}{h} (g_j \cdot m_j - g_{j'} m_{j'}) \qquad \text{IX.20}$$

Regulele de selecţie pentru radiaţia de dipol sînt:

$$m_{j'} - m_j = \Delta m_j = 0, \pm 1 \qquad \text{IX.21}$$

Ţinînd seama de aceste reguli, putem scrie despicarea liniei sub forma :

$$\Delta\nu = \frac{\mu_n \cdot B}{h} \left[m_j (g_j - g_{j'}) - \Delta m_j \cdot g_{j'} \right] \qquad \text{IX.22}$$

In cazul $\Delta m_j = 0$ se obţin aşa numitele componente π ,polarizate paralel cu direcţia vectorului $\vec{B}$ iar în cazul $\Delta m = \pm 1$, se obţin componentele σ , polarizate după o direcţie perpendiculară pe direcţia vectorului $\vec{B}$.

Pentru moleculele liniare, factorul g_j nu variază semni-

ficativ cu starea de rotaţie, deci putem face aproximaţia $g_{j'} \approx g_j$ şi se obţine relaţia mai simplă :

$$\Delta\nu = -\frac{\mu_n B}{h} \cdot \Delta m_j \cdot g_j \qquad \text{IX.23}$$

Rotaţia în jurul axei de simetrie, la moleculele de tip rotator simetric, lipsit de cuplaj nuclear (molecule neliniare), conduce la un moment magnetic de rotaţie orientat în lungul acestei axe, iar ca mărime, este proporţional cu momentul cinetic $\vec{K}$:

$$\vec{\mu}_K = g_K \mu_n \vec{K} \qquad \text{IX.24}$$

şi o componentă perpendiculară la această axă de simetrie (fig.IX.5).

$$\mu_\perp = g_\perp \mu_n \left[j(j+1) - K^2 \right]^{1/2} \qquad \text{IX.25}$$

această componentă fiind, de asemenea, proporţională cu componenta momentului cinetic

$$|\vec{N}| = \sqrt{j(j+1) - K^2}\,\hbar \qquad \text{IX.26}$$

Folosind modelul vectorial pentru molecula de tip rotator simetric lipsită de cuplaj nuclear (fig.IX.5) găsim :

$$\mu_j = \mu_K \cos(\vec{j}, \vec{K}) + \mu_\perp \cos(\vec{N}, \vec{j}) \qquad \text{IX.27}$$

sau

$$\mu_j = \mu_K \frac{K}{\sqrt{j(j+1)}} + \mu_\perp \left[\frac{(j(j+1) - K^2}{j(j+1)} \right]^{1/2} \qquad \text{IX.28}$$

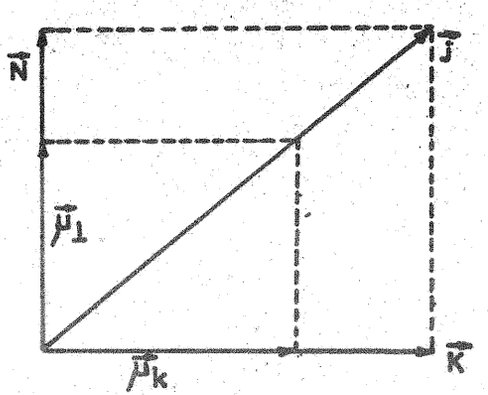


Fig.IX.5. Modelul vectorial al momentelor cinetice şi magnetice ale moleculei diamagnetice.

Înlocuind valorile momentelor $\vec{\mu}_j$, $\vec{\mu}_K$, $\mu_\perp$, obţinem :

$$g_j \cdot \sqrt{j(j+1)}\,\mu_n = \frac{g_K \mu_n K^2}{\sqrt{j(j+1)}} + \frac{g_\perp \mu_n \left[j(j+1) - K^2 \right]}{\sqrt{j(j+1)}}$$

de unde

$$g_j = g_\perp + (g_K - g_\perp)\frac{K^2}{j(j+1)} \qquad \text{IX.29}$$

Rezultă că în cazul moleculelor de tip rotator simetric, momentul magnetic de rotaţie se poate scrie sub forma

$$\mu_j = \mu_n \cdot \sqrt{j(j+1)} \cdot \left[g_\perp + (g_K - g_\perp)\frac{K^2}{j(j+1)} \right] \qquad \text{IX.30}$$

Factorii $g_\perp$ şi g_K pot fi consideraţi ca fiind independenţi de starea de rotaţie.

Într-un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, energia de interacţiune a moleculei cu cîmpul va fi (fig.IX.6):

$$E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = \frac{\mu_j \cdot B \cdot m_j}{\sqrt{j(j+1)}}$$

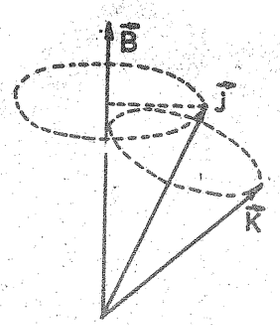


Fig. IX.6

sau încă

$$E = -\mu_n B \cdot m_j \left[g_\perp + (g_K - g_\perp) \frac{K^2}{j(j+1)} \right] \qquad \text{IX.31}$$

Dacă admitem ipoteza că $g_\perp$ și g_K nu depind, în primă aproximație, de starea de rotație, despicarea unei linii de rotație ($j \longrightarrow j+1$, $K \longrightarrow K$) este dată de relația :

$$\Delta\nu = -\frac{\mu_n B}{h} \left\{ g_\perp (m_{j+1} - m_j) + (g_K - g_\perp) K^2 \cdot \left[\frac{m_{j+1}}{(j+1)(j+2)} - \frac{m_j}{j(j+1)} \right] \right\} \qquad \text{IX.32}$$

Se observă că dacă $K = 0$, relația IX.32 se reduce la relația

$$\Delta\nu = -g_\perp \Delta m_j \frac{\mu_n B}{h} \qquad \text{IX.33}$$

cu $\Delta m_j = m_{j+1} - m_j$, relație găsită pentru cazul moleculelor liniare.

In tabelul IX.2 sînt date valorile factorilor giromagnetici pentru cîteva molecule

Tabelul IX.2

Molecula	Tranziția	Factorul g_j
CO		0,268
N_2O	$0 \longrightarrow 1$	$0,086 \pm 0,004$
OCS	$1 \longrightarrow 2$	$0,029 \pm 0,006$
CH_3F		$0,0624$; $g_\perp - g_K = 0,549$
SO_2	$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$	0,084

Intre nivelele de orientare magnetică ale unui nivel de rotație j, pot avea loc tranziții care satisfac regulele de selecție $\Delta m_j = \pm 1$, frecvența liniilor de absorbție sau de emisie (în cazul moleculelor liniare) fiind

$$\nu = g_j \mu_n B \qquad \text{IX.34}$$

Măsurînd aceste frecvențe, se pot determina mărimile g_j și μ_j.

B. STUDIUL STRUCTURII MOLECULELOR PRIN METODE DE REZONANTA

V. INTERACTIUNI INTERNE NUCLEAR-MOLECULARE IN CAZUL MOLECULELOR BIATOMICE

In multe cazuri liniile spectrale moleculare din domeniul centimetric prezintă o structură hiperfină determinată de existenţa momentelor nucleare. Dacă, de exemplu, unul din nucleele atomice ale moleculei posedă un moment cinetic nuclear $\vec{I}$ diferit de zero, acesta se cuplează cu momentul cinetic de rotaţie $\vec{K}$ şi dau o rezultantă $\vec{F} = \vec{I} + \vec{K}$. Deci o stare cuantică K se scindează în 2 I + 1 stări hiperfine dacă $I \leqslant K$ sau în 2 K + 1 stări dacă $I \geqslant K$. Energia de cuplaj hiperfin, în cazul cînd moleculele conţin cel puţin un nucleu cuadrupolar, se compune din doi termeni; un termen (magnetic) care corespunde interacţiunii între cîmpul magnetic intern, de origine electronică şi momentul magnetic nuclear şi un termen (electric) care corespunde interacţiunii între gradientul cîmpului electric, produs de electronii din moleculă în locul unde se găseşte nucleul şi momentul electric cuadrupolar al nucleului.

Dacă în cazul atomilor termenul magnetic este, în general, preponderent, în cazul moleculelor lucrurile se petrec, de cele mai multe ori, invers. Starea fundamentală a celor mai multe molecule este o stare electronică diamagnetică. Cîmpul magnetic intern produs de mişcarea de rotaţie a moleculei este mic şi produce o structură hiperfină foarte slabă care este accesibilă măsurătorilor de radiofrecvenţă. Cauza principală a efectelor

de structură hiperfină moleculară este interacţiunea electrică între configuraţia electronică a moleculei şi momentele electrice cuadrupolare, ale nucleelor atomice din moleculă.

In cazul moleculelor care posedă, în starea fundamentală, un paramagnetism electronic, există o interacţiune magnetică importantă între momentul magnetic electronic şi momentul magnetic nuclear, deci un efect important de structură hiperfină magnetică.

X.1. Interacţiunea de cuadrupol

Studiul structurii hiperfine a liniilor spectrale a dus la concluzia că nucleele cu $I > 1/2$ prezintă un "moment electric de cuadrupol". Existenţa acestui moment cuadrupolar se explică printr-o distribuţie a sarcinii electrostatice nucleare diferită de cea sferică. Considerăm că un nucleu prezintă o distribuţie a sarcinii electrostatice reprezentată printr-un elipsoid de revoluţie alungit. Cîmpul electric al unui astfel de nucleu poate fi reprezentat ca o suprapunere dintre cîmpul unei sfere încărcate, echivalent cu cîmpul sarcinii punctuale concentrate în centrul ei şi cîmpul sarcinilor pozitive şi negative dispuse pe suprafaţa sferei (fig.X.1) şi care, cu aproximaţie, redau cîmpul cuadrupolului. Momentul de cuadrupol al unui astfel de nucleu se determină cu ajutorul relaţiei:

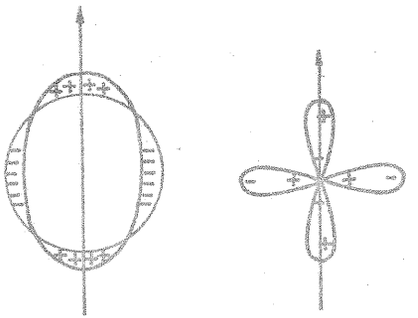


Fig. X.1.

$$Q = \int_V (3z'^2 - r^2)\,\rho\,d\tau \qquad X.1$$

unde ρ este densitatea sarcinii electrice în punctul de coordonate x', y', z', aflat la distanţa r faţă de centrul nucleului. Mărimea Q are dimensiunea unei suprafeţe iar ordinul de mărime este $10^{-31} - 10^{-28}$ m^2, este deci comparabilă cu secţiunea transversală a nucleului.

Momentul de cuadrupol poate fi pozitiv sau negativ după cum repartiţia sarcinilor electrostatice, considerată ca fiind de revoluţie în jurul direcţiei momentului cinetic nu - clear, este reprezentată printr-un elipsoid de revoluţie alungit sau aplatizat.

Considerăm cazul particular al unei molecule biatomice, în starea fundamentală $^1\Sigma$, avînd un singur nucleu cu momentul cuadrupolar eQ. Notăm cu $\vec{I}_1$ momentul cinetic al nucleului cuadrupolar, cu $\vec{I}_2$ cel al nucleului fără cuadrupol şi cu $\vec{j}$ momentul cinetic de rotaţie al moleculei.

Invelişul electronic al moleculei creează, în locul unde este amplasat nucleul cuadrupolar, un cîmp electrostatic. Dacă acest cîmp prezintă în direcţia $\mathcal{F}$, fixă în spaţiu, un gradient

$$q_{\mathcal{F}} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{F}} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathcal{F}^2} \qquad X.2.$$

V reprezentînd potenţialul electrostatic, între momentul electric cuadrupolar şi acest cîmp, are loc o interacţiune electrostatică. Această interacţiune se poate exprima prin cuplajul ilustrat în fig.X-2.

$$\vec{j} + \vec{I}_1 = \vec{F}_1 \qquad X.3.$$

Biblioteca de Chimie

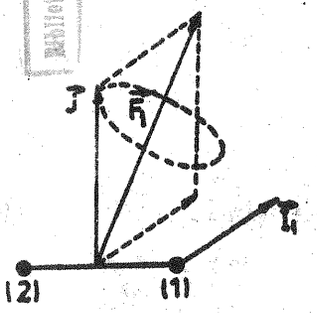


Fig.X.2.

unde

$$|\vec{F}_1| = \sqrt{F_1(F_1+1)}$$

iar

$$F_1 = j+I,\ j+I_1-1,\ j+I_1-2 \ldots \ldots |j - I_1|$$

Energia de interacţiune se poate calcula cu expresia:

$$E_Q = Q \cdot e \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial \mathcal{F}^2} \right\rangle \cdot \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I_1 j (I_1+1)(j+1)}{2j(2j-1)(2I_1-1)\cdot I_1} \qquad X.4$$

unde s-a făcut notaţia :

$$C = F_1(F_1+1) - j(j+1) - I_1(I_1+1) \qquad X.5$$

Dar gradientul cîmpului electric din moleculă, după direcţia $\mathcal{F}$, fixă în spaţiu, depinde de rotaţia moleculei şi de aceea trebuie să se treacă la gradientul cîmpului într-un sistem solidar legat de moleculă. In acest caz cîmpul creat de invelişul electronic al moleculei, deci şi gradientul cîmpului, nu depinde de rotaţia moleculei.

Pentru moleculele liniare în starea Σ, deci şi pentru moleculele biatomice, cu axa de simetrie z şi cu momentul de cuadrupol dirijat după această axă, avem [x] :

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mathcal{F}^2}\right)_{med} = -\frac{j}{2j+3}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{med} = -\frac{j}{2j+3}\cdot q \qquad X.6$$

[x] -G.Kopferman-Iadernîe momentî, Moskva, 1960
-M.A.Eliaşevici-Spectroscopia atomică şi moleculară, Buc.1966.

Cu q s-a notat valoarea medie a gradientului pentru starea de rotaţie particulară $m_j = j$.

Ţinînd seama de expresia X.6, energia de interacţiune cuadrupolară devine:

$$E_Q = - e\,Q\,q \; \frac{\frac{3}{4}\,C(C+1) - j(j+1)\cdot I_1(I_1+1)}{2I_1(2j-1)(2I_1-1)(2j+3)} \qquad X.7$$

sau

$$E_Q = - e\,Q\,q \;\; \cdot Y(F_1) = - B_Q \cdot Y(F_1) \qquad X.8$$

unde $B_Q = e\,Q\,q$ - este constanta de interacţiune cuadrupolară.

Din relaţia X.8 se observă că energia de interacţiune cuadrupolară este funcţie de F_1. Rezultă că pentru un I_1 dat, un nivel de rotaţie j se poate scinda în $2\,I_1 + 1$ subnivele de structură hiperfină cuadrupolară. Între subnivelele de structură hiperfină cuadrupolară a nivelelor de rotaţie, sînt posibile tranziţii care satisfac regulele de selecţie:

$$\Delta F_1 = 0 \pm 1; \quad \Delta j = 0 \pm 1; \quad \Delta I = 0 \qquad X.9$$

Despicările liniilor de rotaţie în absorbţie, în domeniul microundelor, pot fi destul de mari, constanta de interacţiune cuadrupolară B_Q avînd valori de la cîţiva MH_z pînă la mii de MH_z, adică $10^{-4} - 10^{-1}$ cm^{-1}.

Determinarea constantelor de cuadrupol pe baza datelor experimentale, prezintă o deosebită importanţă pentru cunoaşterea unor proprietăţi ale moleculelor. Aceste constante se pot determina fie prin studiul structurii hiperfine electrice a liniilor de rotaţie în absorbţie, în domeniul microundelor, fie prin metoda rezonanţei electrice în fascicul molecular. Cunoscînd constantele de interacţiune cuadrupolară şi calculînd, teo-

retic, gradientul cîmpului, se poate determina momentul de cuadrupol al nucleului (al moleculei). Problema se poate pune şi invers; se determină constanta B_Q şi dacă se cunosc momentele de cuadrupol, se poate determina gradientul cîmpului electric care acţionează, în interiorul moleculei, asupra nucleelor. Cunoaşterea gradientului cîmpului este deosebit de importantă pentru studiul proprietăţilor învelişului electronic al moleculelor şi studiul distribuţiei densităţii electronice în cazul diferitelor tipuri de legături chimice.

Pe lîngă structura hiperfină cuadrupolară, spectrele de rotaţie prezintă şi o structură hiperfină magnetică. In cazul moleculelor cu moment magnetic electronic nul, structura magnetică hiperfină este dată de interacţiunea momentelor magnetice ale nucleelor cu momentul magnetic de rotaţie al moleculei pe care o vom denumi interacţiune spin-orbită precum şi interacţiunea magnetică între cele două momente magnetice nucleare, denumită, curent, interacţiune spin-spin.

X.2. Interacţiunea spin-orbită.

Vom discuta interacţiunea magnetică între momentul magnetic al fiecărui nucleu în parte cu momentul magnetic de rotaţie al moleculei.

Energia de interacţiune între momentul magnetic $\vec{\mu}_{I_1}$ al nucleului cuadrupolar şi rotaţia moleculei, o putem exprima sub forma:

$$E_{I_1,j} = - \vec{\mu}_{I_1} \cdot \vec{B}\,(0) \qquad X.10$$

unde B (0) este cîmpul de inducţie magnetică creat de către rotaţia moleculelor în locul unde se găseşte nucleul. Dar acest cîmp de inducţie magnetică este proporţional cu momentul magne-

tie de rotaţie $\vec{\mu}_j$ al moleculei deci energia de interacţiune $E_{I_1,j}$ este proporţională cu produsul scalar între cele două momente considerate

$$E_{I_1,j} \approx \vec{\mu}_{I_1} \cdot \vec{\mu}_j \qquad \text{X.11}$$

Pe de altă parte, între momentele magnetice şi cinetice, corespunzătoare, există relaţiile :

$$\vec{\mu}_{I_1} = \gamma_1 \cdot \vec{I}_1$$
$$\vec{\mu}_j = \gamma_j \cdot \vec{j} \qquad \text{X.12}$$

Ţinînd seama de aceste relaţii, energia de interacţiunea o putem scrie sub forma :

$$E_{I_1,j} = A_1 \cdot \vec{I}_1 \cdot \vec{j} \qquad \text{X.13}$$

unde A_1 este o constantă care determină mărimea interacţiunii şi depinde de proprietăţile momentelor în cauză.

Dar

$$\vec{F}_1 = \vec{I}_1 + \vec{j}$$

deci

$$\vec{F}_1^2 = (\vec{I}_1 + \vec{j})^2 = I_1^2 + j^2 + 2(\vec{I}_1 \cdot \vec{j})$$

Rezultă

$$(\vec{I}_1 \cdot \vec{j}) = \frac{F_1^2 - I_1^2 - j^2}{2} \qquad \text{X.14}$$

Relaţia X.13 devine :

$$E_{I_1,j} = A_1 \cdot \frac{F_1^2 - I_1^2 - j^2}{2} \qquad \text{X.15}$$

Înlocuind mărimile celor trei momente cinetice, obţinem :

$$E_{I_1,j} = A \frac{F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) - j(j+1)}{2} = \frac{A_1 C}{2} \qquad \text{X.16}$$

unde C este constanta X.5.

Constanta de interacţiune magnetică A_1, ce urmare a valorilor mici ale momentului nuclear şi ale momentului de rotaţie al moleculei, este foarte mică, de aceea şi despicarea magnetică hiperfină este foarte mică. Ea se poate observa, în cazul liniilor de rotaţie în absorbţie, în domeniul microundelor. Pentru studiul acestor despicări este necesar să se folosească spectrografe de microunde cu putere de rezoluţie foarte mare.

Experienţe arată că fiecare termen de structură hiperfină, caracterizat prin numărul cuantic F_1, se scindează, la rîndul său, în mai multe componente. Această scindare este pusă pe seama interacţiunii magnetice între momentul nuclear $\vec{\mu}_{I_2}$ şi momentul magnetic de rotaţie $\vec{\mu}_j$.

Această interacţiune duce la cuplajul (fig.X.3).

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{I}_2$$

unde $\vec{F}$ este momentul cinetic total al moleculei, fix în spaţiu şi poate avea diferite valori, corespunzătoare valorilor numărului cuantic total

$$F = F_1 + I_2, F_1 + I_2 - 1, \ldots \ldots . |F_1 - I_2|$$

Va rezulta deci o despicare mică a fiecărui termen în $(2I_2+1)$ sau $(2F_1+1)$ subnivele magnetice după cum $F_1 \geqslant I_2$ sau $I_2 \geqslant F_1$.

Ca şi în cazul precedent, energia de interacţiune magnetică între momentul magnetic $\vec{\mu}_{I_2}$ al celui de al doilea nucleu şi momentul magnetic de rotaţie $\vec{\mu}_j$, se poate scrie sub forma;

$$E_{I_2,j} = A_2'(\vec{I}_2 \cdot \vec{j}) \qquad X.17$$

sau

$$E_{I_2,j} = A_2 \cdot \sqrt{I_2(I_2+1)} \cdot \sqrt{j(j+1)} \cdot \cos(\vec{I}_2,\vec{j}) \qquad X.18$$

Din cauza cuplajului cu $\vec{I}_1$, vectorul $\vec{j}$ efectuează o mişcare de precesie în jurul vectorului rezultant $\vec{F}_1$. Pe de altă parte vectorii $\vec{I}_2$ şi $\vec{F}_1$ efectuează o mişcare de precesie în jurul vectorului $\vec{F}$. Cele două mişcări de precesie se fac cu viteze unghiulare diferite, de aceea trebuie să folosim media :

$$\overline{\cos(\vec{I}_2,\vec{j})} = \cos(\vec{I}_2,\vec{F}_1) \cdot \cos(\vec{F}_1,\vec{j}) \qquad X.19$$

La această relaţie se mai poate ajunge folosind modelul vectorial din fig.X.3 din care rezultă următoarea relaţie între unghiuri :

$$\widehat{\vec{I}_2 \cdot \vec{j}} = \widehat{\vec{I}_2 \cdot \vec{F}_1} + \widehat{\vec{F}_1 \cdot \vec{j}} \qquad X.20$$

Deci

$$\cos(\vec{I}_2,\vec{j}) = \cos(\vec{I}_2,\vec{F}_1)\cdot\cos(\vec{F}_1,\vec{j}) - \sin(\vec{I}_2,\vec{F}_1)\cdot\sin(\vec{F}_1,\vec{j}) \qquad X.21$$

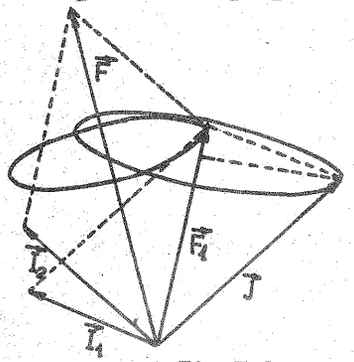


Fig.X.3.

Considerăm unghiurile foarte mici şi facem aproximaţia :

$$\sin(\vec{I}_2,\vec{F}_1) = \sin(\vec{F}_1,\vec{j}) \simeq 0$$

Din (X.21) rezultă :

$$\cos(\vec{I}_2,\vec{j}) \simeq \cos(\vec{I}_2,\vec{F}_1)\cdot\cos(\vec{F}_1,\vec{j}) \qquad X.22$$

Relaţia X.18 devine:

$$E_{I_2,j} = A_2 \sqrt{I_2(I_2+1)}\ \sqrt{j(j+1)}\cos(\vec{I}_2,\vec{F}_1)\cos(\vec{F}_1,\vec{j}) \qquad X.23$$

Dar din figura X.3 rezultă:

$$\cos(\vec{I}_2,\vec{F}_1) = \frac{F(F+1) - F_1(F_1+1) - I_2(I_2+1)}{2\sqrt{F_1(F_1+1)}\ \sqrt{I_2(I_2+1)}} \qquad X\ 23a$$

şi

$$\cos(\vec{F}_1,\vec{j}) = \frac{F_1(F_1+1) + j(j+1) - I_1(I_1+1)}{2\sqrt{F_1(F_1+1)}\ \sqrt{j(j+1)}} \qquad X.23b$$

Inlocuind în X.23 obţinem:

$$E_{I_2,j} = A_2 \frac{\left[F(F+1)-F_1(F_1+1)-I_2(I_2+1)\right]\left[F_1(F_1+1) + j(j+1) - I_1(I_1+1)\right]}{4\,F_1(F_1+1)}$$

Mărimea A_2 este, deasemenea, o constantă de interacţiune magnetică. In figura X.4 prezentăm structura hiperfină a tranziţiei între nivelele de rotaţie $\dot{J} = 1$ şi $\dot{J} = 0$ pentru molecula FCl pentru care $I_1 = 3/2$, $I_2 = \frac{1}{2}$ iar între constantele de interacţiune electrică şi magnetică există relaţiile:

$$|B_q| \gg |A_1| \quad ; \quad |B_q| \gg |A_2| \quad ; \quad B_q < 0$$

Pentru atomul de 35 Cl în molecula FCl, se găseşte constanta de cuadrupol;

$$\frac{eQ}{h}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = (-146{,}0 \pm 0{,}1)\ \text{MHz}$$

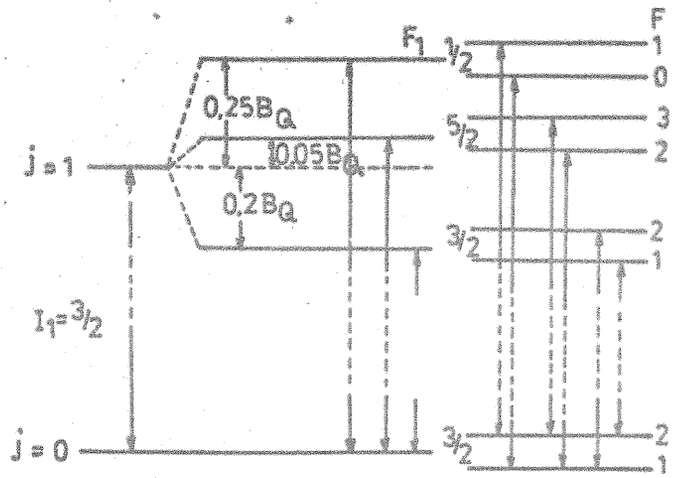


Fig.X.4. Structura hiperfină a tranziției $j = 0 \longrightarrow j = 1$ pentru molecula FCl.

Termenul cu j = 0 nu se scindează, deci linia care se emite la tranziția între stările $j = 0 \longrightarrow j = 1$ se scindează în trei componente de structură hiperfină datorită interacțiunii de cuadrupol . Cele trei linii satisfac regula de selecție

$$\Delta F_1 = 0, \pm 1 \qquad X.25$$

Dacă momentul magnetic al nucleului cu moment cinetic $\vec{I}_2$, determină o despicare măsurabilă a termenilor F_1 atunci fiecare din acești termeni se prezintă ca un dublet, cele două componente ale dubletului corespunzînd numerelor cuantice

$$F = F_1 \pm 1/2$$

Tranzițiile permise de regula de selecție $\Delta F = \pm 1$ duc la o structură de dublet pentru fiecare din cele trei linii.

X.3. Interacțiunea spin-spin

O ultimă interacțiune intramoleculară pe care trebuie s-o menționăm este interacțiunea magnetică spin-spin. Momentele magnetice ale celor două nuclee sînt:

$$\mathcal{M}_{I_1} = g_{I_1} \cdot \mathcal{M}_n \cdot \sqrt{I_1(I_1 + 1)}$$

$$\mathcal{M}_{I_2} = g_{I_2} \cdot \mathcal{M}_n \sqrt{I_2(I_2 + 1)}$$

Hamiltonianul corespunzător acestei interacțiuni magnetice este[x]

$$\hat{\mathcal{H}}_{I_1 I_2} = \frac{g_{I_1} \cdot g_{I_2} \beta_n^2}{r^3} \cdot \frac{2\left[3(\vec{I}_1 \cdot \vec{j})(\vec{I}_2 \cdot \vec{j}) - \vec{I}_1 \vec{I}_2 j\right]}{(2j + 3)(2j - 1)} \qquad X.26$$

unde r este distanța internucleară.

Valorile caracteristice ale expresiei din paranteza pătrată se pot evalua folosind un model vectorial pentru moleculă. Ținînd seama de cuplajele care se realizează și considerînd, într-o aproximație, cazul numerelor cuantice mici, obținem, pentru energia de interacțiune spin-spin, expresia:

$$E_{I_1, I_2} = \frac{g_{I_1} g_{I_2} \beta_n^2}{2r^3(2j+3)(2j-1)} \left[\frac{3 K'_1 C}{2F_1(F_1+1)} - \frac{j(j+1)K_1''}{F_1(F_1+1)} \right] K_1$$

unde $X.27$

$$C = F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) - j(j+1)$$

$$K_1' = F_1(F_1+1) - I_1(I_1+1) + j(j+1)$$

$$K_1'' = F_1(F_1+1) - j(j+1) + I_1(I_1+1)$$

[x] P.Kusch și V.W.Hughes, Atomic and Molecular Beam Spectroscopy, Hand.der Phys. Tom 37/1, 1959

$$K_1 = F(F+1) - F_1(F_1+1) - I_2(I_2+1)$$

In concluzie energia E_j a unui termen de rotaţie al unei molecule biatomice, în starea $^1\Sigma$, cu un nucleu cuadrupolar, este dată de relaţia:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2J} j(j+1) - Qq \cdot \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - j(j+1).I(I+1)}{2I(2j-1)(2I-1)(2j+3)} + A_1\frac{C}{2} +$$

$$+ A_2 \cdot \frac{\left[F(F+1) - F_1(F_1+1) - I_2(I_2+1)\right] \cdot \left[F_1(F_1+1) + j(j+1) - I_1(I+1)\right]}{4 F_1(F_1+1)} +$$

$$+ \frac{g_{I_1} g_{I_2} \mu_n^2}{2r^3(2j+3)(2j-1)} \cdot \left[\frac{3 C K_1^i}{2F_1(F_1+1)} - \frac{j(j+1)K_1^r}{F_1(F_1+1)}\right] K_1 \qquad \text{X.28}$$

Semnificaţia termenilor din X.28 este cea menţionată în paragrafele precedente.

Dacă avem în vedere şi interacţiunea moleculei cu cîmpurile externe, magnetic şi electric, partea hamiltonianului care nu include mişcările electronice, se scrie sub forma :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{v,j} - eQq \cdot \frac{3(\vec{I}_1.\vec{j})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I}_1.\vec{j}) - \vec{I}_1^2.\vec{j}^2}{2I_1(2I_1-1)(2j-1)(2j+3)} + A_1\vec{I}_1.\vec{j} +$$

$$+ A_2\vec{I}_2.\vec{j} + \frac{g_{I_1} g_{I_2} \mu_n^2}{r^3} \cdot \frac{2\left[3(\vec{I}_1\vec{j})(\vec{I}_2\vec{j}) - \vec{I}_1\vec{I}_2\vec{j}^2\right]}{(2j+3)(2j-1)} - \vec{p}.\vec{\mathcal{E}} +$$

$$+ \mu_n g_{I_1}\vec{I}_1.\vec{B} + \mu_n g_{I_2}.\vec{I}_2\vec{B} + \mu_n.g_j.\vec{j}.\vec{B} \qquad \text{X.29}$$

Primul termen reprezintă energia de vibraţie-rotaţie a moleculei, al şaselea, reprezintă energia de interacţiune de dipol electric, iar ceilalţi termeni au semnificaţia arătată în paragrafele precedente.

XI. REZONANTA MAGNETICA NUCLEARA

XI.1. Rezonanta magnetică nucleară în cîmp magnetic intens

Considerăm o moleculă biatomică în starea electronică $^1\Sigma$ şi în starea de rotaţie j, plasată într-un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, suficient de mare, astfel încît energia de interacţiune a dipolilor nucleari cu cîmpul aplicat să fie mult mai mare decît energia corespunzătoare interacţiunilor interne nuclear-moleculare. Dacă se neglijează toate interacţiunile interne nuclear-moleculare, corecţia la energia nivelelor de rotaţie este:

$$E_B = (m_{I_1} \cdot g_{I_1} + m_{I_2} \cdot g_{I_2} + m_j g_j) \cdot \mu_n \cdot B \qquad \text{XI.1}$$

μ_n fiind magnetonul nuclear. Această expresie rezultă din următorul raţionament. Cîmpul magnetic fiind intens, cuplajul dintre momentele $\vec{I}$ şi $\vec{j}$ este perturbat; ele se orientează independent în cîmpul magnetic exterior $\vec{B}$ şi energia magnetică totală este dată de suma XI.1.

Un cîmp magnetic de radiofrecvenţă $\vec{B}_1$, perpendicular pe cîmpul $\vec{B}$, induce tranziţii între aceste nivele dacă energia $h\nu$ a fotonilor cîmpului de radiofrecvenţă este egală cu diferenţa de energie între două nivele vecine. Aceste tranziţii se numesc tranzitii de rezonanţă magnetică. Condiţia de rezonanţă este deci:

$$h\nu = \Delta E_B \qquad \text{XI.2}$$

Regulile de selecţie pentru tranziţiile induse sînt:

$$\Delta m_{I_1} = \pm 1 \; ; \quad \Delta m_{I_2} = \pm 1 \; ; \; \Delta m_j = \pm 2 \qquad \text{XI.3}$$

şi se poate schimba numai una din mărimile m_{I_1} , m_{I_2} şi m_j în timp ce celelalte două rămîn neschimbate deoarece pentru ele nu este satisfăcută condiţia de rezonanţă. Tranziţiile corespunzătoare regulilor $\Delta m_{I_1} = \pm 1$ şi $\Delta m_{I_2} = \pm 1$ au frecvenţele caracteristice:

$$\nu_1 = g_{I_1} \frac{\mu_n \cdot B}{h} \; ; \quad \nu_2 = g_{I_2} \frac{\mu_n \cdot B}{h} \qquad \text{XI.4}$$

Pentru o moleculă homonucleară, sistemul este caracterizat de un singur număr cuantic m_I asociat spinului nuclear total şi numărul cuantic m_j. In acest caz nivelele de energie sînt:

$$E_B = (m_I g_I + m_j \cdot g_j) \mu_n \cdot B \qquad \text{XI 1 bis}$$

iar frecvenţa corespunzătoare tranziţiilor pentru

$$\Delta m_j = 0, \Delta m_I = \pm 1$$

este

$$\nu = g_I \cdot \frac{\mu_n B}{h} \qquad \text{XI.5}$$

Chiar dacă în cîmp intens cuplajele interne nuclear-moleculare sînt foarte slabe, totuşi forţele de legătură care se exercită între vectorii $\vec{I}_1$, $\vec{I}_2$ şi $\vec{J}$ nu sînt suprimate. De aceea, pentru fiecare nivel, expresia energiei conţine termeni egali cu valoarea medie a energiei lor de cuplaj (X.13, X.17, X.27)

Vitezele de precesie ale momentelor cinetice $\vec{I}_1$, $\vec{I}_2$ şi $\vec{J}$ sînt diferite şi calculul valorilor medii ale produselor scalare care sînt conţinute în expresiile energiei de interacţiune, face ca, în final, să intervină numai componentele celor trei vectori, paralele cu cîmpul şi anume $m_{I_1}\mathcal{M}$, $m_{I_2}\mathcal{M}$ şi $m_j\mathcal{M}$.

Ţinînd seama de toate interacţiunile interne nuclear-moleculare, menţionate în paragraful precedent, energia unui nivel de rotaţie al unei molecule biatomice, în stare $^1\Sigma$, cu nuclee diferite, unul din ele (nucleul 1) fiind cuadrupolar, în prezenţa unui cîmp magnetic intens, este dată de relaţia [x]:

$$E_{j,B} = \frac{\mathcal{M}^2}{2\mathcal{J}} j(j+1) + g_{I_1} \mu_n B m_{I_1} + g_{I_2} \mu_n m_{I_2} B + \mu_n g_j m_j B +$$

$$+ A_1 m_{I_1} \cdot m_j + A_2 m_{I_2} \cdot m_j - B_Q \cdot \frac{\left[3 m_j^2 - j(j+1)\right] \cdot \left[3 m_I^2 - I_1(I_1+1)\right]}{4 I_1 (2j-1)(2j+3)(2I_1-1)} +$$

$$+ \gamma_m \frac{g_{I_1} g_{I_2} \mu_n^2}{r^3} \cdot \frac{2\left[3 m_j^2 - j(j+1)\right]}{(2j-1)(2j+3)} \cdot m_{I_1} \cdot m_{I_2} \qquad \text{XI.6}$$

Termenii din relaţia XI.6 au semnificaţia precizată în cap.X iar $\mathcal{J}$ este momentul de inerţie.

Sînt posibile două tipuri de tranziţii; cele care au loc în baza regulilor de selecţie

$$\Delta m_{I_i} = \pm 1 \; ; \quad \Delta m_j = 0 \qquad \text{XI.7}$$

dau <u>spectrul nuclear</u> iar cele care au loc în baza regulilor de

---

[x]- P.Kusch, W.Hughes: Atomic and Molecular Beam Spectroscopy Handbuch der Phys.vol.37/1(S.Flüge), 1959.

- Eliaşevici M.A. Spectroscopia atomică şi moleculară, Ed.Academiei.R.S.R., Buc.1966.

- Г. Kopferman, Iadornie momentî, Moscova, 1960

selecţie

$$\Delta m_{I_i} = 0; \quad \Delta m_j = \pm 1 \qquad \text{XI.8}$$

dau spectrul de rotaţie al moleculei studiate. Din primul spectru se pot determina momentele magnetice nucleare $\vec{\mu}_{I_i}$ şi momentele de cuadrupol electric eQ, iar din al doilea, se poate determina momentul magnetic de rotaţie precum şi alte mărimi care caracterizează rotaţia moleculei.

XI.2. Spectre moleculare obţinute prin metoda de rezonanţă magnetică în fascicul molecular (metoda lui Rabi.).

XI.2a Metoda experimentală

Un număr mare de molecule, de exemplu H_2, D_2, O_2, NO, L_iF, L_iCl, NaF etc. au fost studiate prin metoda de rezonanţă magnetică în fascicul molecular, realizată de Rabi în anul 1939. Metoda foloseşte deviaţia fasciculelor moleculare în cîmpuri neomogene. În figura XI.1 este prezentat principiul instalaţiei de tip Rabi.

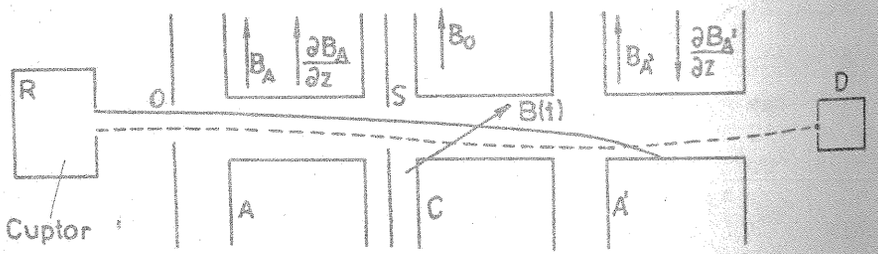


Fig.XI.1. Schema instalaţiei de rezonanţă magnetică în fascicule moleculare.

Un fascicul de atomi sau de molecule care părăseşte un cuptor sau un recipient cu gaz R, este delimitat de diafragme şi pătrunde într-o incintă unde se întreţine un vid de ordinul a 10^{-5} mm Hg. Fasciculul molecular traversează succesiv, trei cîmpuri; două cîmpuri magnetice de tip Stern-Gerlach, date de magneţii A şi A' şi un cîmp magnetic static, uniform B_0 dat de magnetul C situat între A şi A'. Cele două cîmpuri B date de magneţii A şi A' au aceeaşi mărime şi direcţie iar cîmpul uniform B_0 este paralel cu primele. Cei trei magneţi sînt aşezaţi aproape unul de altul încît cîmpurile lor să nu provoace tranziţii neadiabatice. Magneţii A şi A' au gradienţii orientaţi în direcţii opuse.

Pentru detecţia fasciculului molecular se foloseşte fie o joj de ionizare, fie un detector cu fir cald (D). Joja de ionizare se foloseşte pentru studiul jeturilor de substanţe care, la temperatura obişnuită, sînt în stare gazoasă. Moleculele din fascicul pătrund în joj iar creşterea presiunii se măsoară prin curentul de ionizare.

Cînd jetul este format din atomi alcalini de exemplu, se utilizează, ca detector, un fir cald de wolfram. Atomii care ating firul sînt transformaţi în ioni pozitivi care sînt colectaţi de un electrod pus la un potenţial negativ în raport cu firul. Curentul de ionizare obţinut între fir şi acest electrod este proporţional cu intensitatea jetului.

Fasciculul de atomi sau molecule este delimitat de două fante înguste, fanta de eşire din cuptor O şi fanta colimatoare S plasată între magneţii A şi C. Cînd cîmpurile neuniforme, date de magneţii A şi A', sînt suprimate, moleculele care părăsesc cuptorul după direcţia OSD ajung la detector. Dacă se aplică

cîmpurile $\vec{B}_A$ şi $\vec{B}_{A'}$, traiectoriile moleculelor sînt curbate,curbura depinzînd de orientarea momentului magnetic al moleculei în raport cu cîmpul şi de viteza sa. In cîmpul dat de magnetul A, moleculele care posedă un moment magnetic $\vec{\mu}$ sînt supuse unei forţe a cărei mărime este:

$$F_A = \mu_z \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_A \qquad \text{XI.9}$$

Z fiind direcţia cîmpurilor magnetice corespunzătoare. In cîmpul $\vec{B}_{A'}$ are loc o curbură a traiectoriei în sens invers celei produse în cîmpul $\vec{B}_A$. Forţa care acţionează asupra moleculelor este:

$$F_{A'} = - \mu_z \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{A'} \qquad \text{XI.10}$$

Cîmpul dat de magnetul A polarizează fasciculul molecular care părăseşte cuptorul O şi dirijează spre diafragma S, moleculele de masă M şi moment magnetic $\vec{\mu}$, care părăsesc cuptorul sub un anumit unghi şi cu o anumită viteză.
Aceste molecule descriu o traiectorie sinuoasă şi dacă orientarea momentelor lor magnetice nu suferă perturbaţii pe parcurs iar cele două cîmpuri $\vec{B}_A$ şi $\vec{B}_{A'}$ sînt astfel alese încît $|F_A| = |F_{A'}|$, ele pătrund în detector (Fig.XI.1 -curba punctată).

Dacă se aplică şi cîmpul magnetic B_o, fiecare molecul va executa o mişcare de precesie cu frecvenţa

$$\nu_L = g_m \frac{eB_o}{4\pi M} \qquad \text{XI.11}$$

unde M este masa moleculei. In prezenţa acestui cîmp fasciculul molecular va ajunge în detector cu aceeaşi intensitate.

Perpendicular pe acest cîmp se aplică un cîmp magnetic

oscilant $\vec{B}(t)$ care provoacă tranziţiile de rezonanţă magnetică. Cîmpul oscilant de radiofrecvenţă se poate obţine cu ajutorul unei bucle metalice legată la un generator de I.f şi situată între polii electromagnetului C. Moleculele care suferă o astfel de tranziţie părăsesc traiectoria normală şi sînt deviate diferit faţă de moleculele care nu-şi schimbă starea de energie.Aceste molecule nu mai ajung la detector (curba continuă din fig.XI.1) Cînd se realizează condiţia de rezonanţă, detectorul indică un minim.

In figura XI.2 este prezentată schiţa unei secţiuni printr-un dispozitiv de tip Rabi din care rezultă traiectoria descrisă de fasciculul molecular precum şi unele detalii constructive.

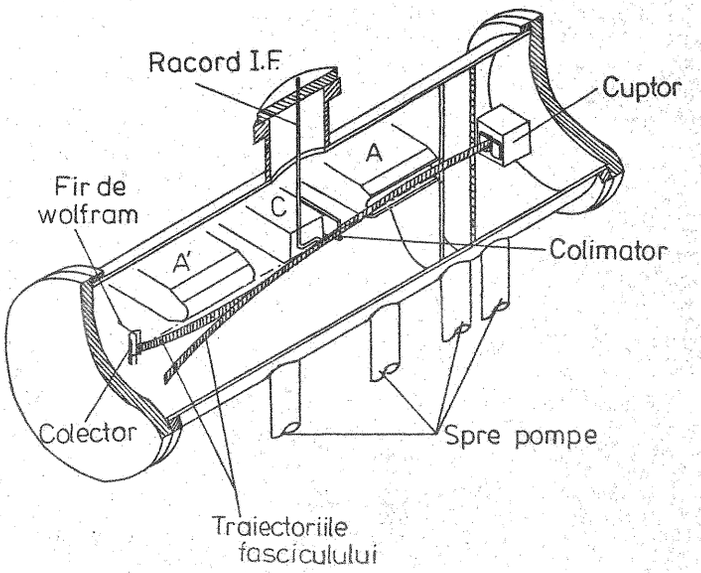


Fig.XI.2. Secţiune printr-un dispozitiv de rezonanţă de tip Rabi.

Semnificaţia diferitelor piese din instalaţie sînt menţionate pe figură.

XI.2b.Rezultate experimentale

Utilizînd metoda cinetică a lui Rabi, Ramsey a putut detecta, în 194o, tranziţii de rezonanţă pentru moleculele de hidrogen uşor şi greu: H_2, HD şi D_2. Spectrul de radiofrecvenţă obţinut cu un fascicul de molecule de hidrogen (H_2), ieşite dintr-un recipient la temperatura azotului lichid (-196°C), cîmpul megnetic de radiofrecvenţă avînd o frecvenţă fixă de 6,987 MH, prezintă şase minime de rezonanţă situate între o,16-o,17 Tesla, centrul figurii de rezonanţă fiind în jurul a o,165T (fig.XI.3).

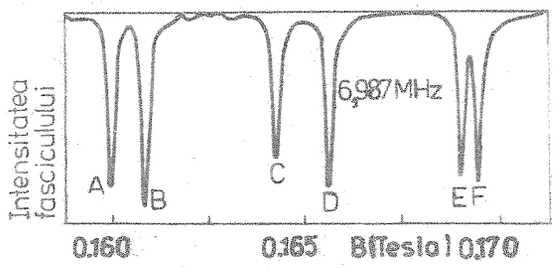


Fig.XI.3.Spectrul de rezonanţă magnetică a moleculei H_2 x)

Dacă temperatura recipientului din care iese fasciculul este 0° atunci, la frecvenţa fixă de 6,987 MHz, spectrul de rezonanţă constă într-un singur minim a cărui poziţie coincide cu centrul figurii de rezonanţă obţinută la temperatura de -196°C.

[x]- Kellogg J.M.B., I.I.Rabi, N.F.Ramsey, J.R.Zacharias, Phys. Rev. 56, 728,(1939)

Interpretarea spectrului obţinut experimental este următoarea: în molecula de hidrogen, spinii nucleari ai celor doi protoni pot fi paraleli(ortohidrogen --> I = 1) sau antiparaleli(parahidrogen <--> I = 0). In virtutea condiţiilor de simetrie, moleculele de hidrogen cu spinii paraleli se pot găsi numai în stările de rotaţie impare (j = 1, 3, 5 . .) iar cele cu spinii compensaţi se pot găsi doar în stări de rotaţie pare, (j = 0, 2, 4 . .).

La temperatura azotului lichid, 75% din molecule se găsesc în starea ortohidrogen şi 25% parahidrogen, iar moleculele se distribuie între diferite nivele de rotaţie după cum urmează:

j =	0	1	2	3
	24,8%	74,5%	0,3%	0,1%

La temperaturi mai ridicate este populat puternic şi nivelul de rotaţie j = 2. Moleculele în starea j = 0 şi j = 2 nu prezintă paramagnetism nuclear deci spectrul de rezonanţă obţinut este dat de moleculele care se găsesc în starea j = 1, I = 1. Aceste molecule, într-un cîmp magnetic extern intens, se distribuie în 9 stări cuantice caracterizate, fiecare, de către o pereche de valori m_j, m_I. Energia acestor nivele într-un cîmp magnetic, destul de ridicat pentru a decupla vectorii $\vec{j}$ şi $\vec{I}$, este dată de relaţia:

$$E_B = -2\mu_p \cdot B \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}} - \mu_j \cdot B \frac{m_j}{\sqrt{j(j+1)}} - 2\hbar\gamma_p B' m_I \cdot m_j + \quad \text{XI.12.}$$

$$+ \gamma_m \cdot \frac{2}{5}\frac{\hbar\gamma_p^2}{r^3}(3m_j^2 - 2)(3m_j^2 - 2) + \frac{K^2}{2J} j(j+1)$$

Primul termen dă energia de interacţiune între cîmpul extern

de inducţie $\vec{B}$ şi momentul nuclear rezultant 2 $\vec{\mu}_p$; al doilea termen reprezintă interacţiunea între cîmpul extern de inducţie $\vec{B}$ şi momentul magnetic $\vec{\mu}_j$ generat de rotaţia moleculei. Acest termen este foarte mic faţă de termenul precedent, raportul momentelor de rotaţie şi protonic fiind $\mu_j / 2\mu_p = 0{,}16$. Termenul al treilea corespunde interacţiunii între rezultanta 2 $\vec{\mu}_p$ a momentelor magnetice nucleare şi cîmpul de inducţie magnetică $\vec{B}'$ creat, în locul unde se găsesc nucleele, de către rotaţia moleculei, în starea j = 1. B' este proporţional cu μ_j In sfîrşit, al patrulea termen corespunde energiei mutuale a momentelor magnetice nucleare ale celor doi protoni. Acest termen s-ar mai putea exprima şi sub forma :

$$\mu_p B'' (3 m_j^2 - 2)(3 m_I^2 - 2) \qquad \text{XI.13}$$

unde $B'' = \gamma_m \frac{2 \mu_p}{5 r^3}$ reprezintă cîmpul magnetic creat de momentul $\vec{\mu}_p$ a unuia din protoni, în locul unde este amplasat celălalt proton, r fiind distanţa internucleară a celor două nuclee din moleculă, momentele $\vec{\mu}_p$ fiind presupuse paralele şi normale la axa internucleară.

Fiind vorba de un caz particular ($I_1 = I_2$), expresia interacţiunii spin-spin diferă, într-o oarecare măsură, de cea conţinută în relaţia generală X.27[m]).

In figura XI.4 prezentăm tabloul despicării nivelelor de energie şi a tranziţiilor posibile între aceste nivele. Dacă considerăm numai primii doi termeni din formula XI.12, cele şase tranziţii $\Delta m_j = 0$; $\Delta m_I = 1$, coincid. Se obţine frec-

m) G.Kopferman - Iadernîe momentî, Moscova, 1960.

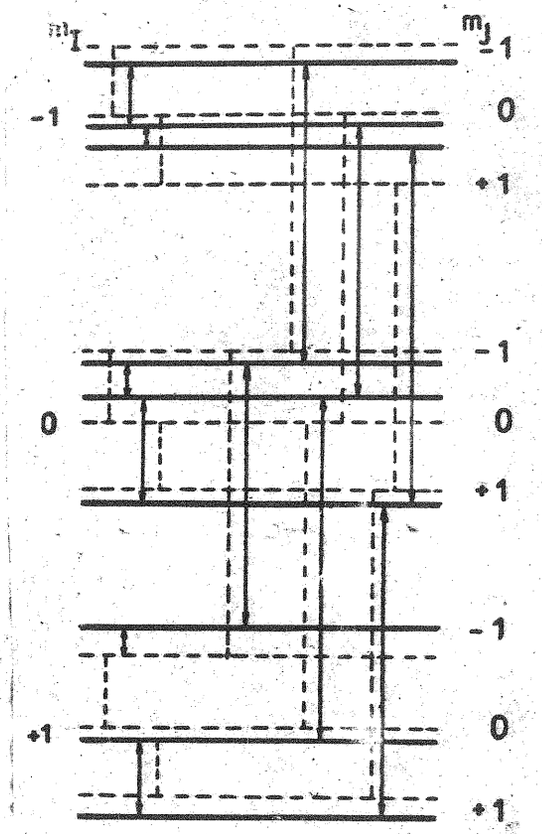


Fig.XI.4. Tabloul tranziţiilor care dau spectrul de rezonanţă magnetică a moleculei H_2

venţa de rezonanţă nucleară pură

$$\nu_{rez} = \frac{2 \mu_p B}{h} \qquad \text{XI.14}$$

Incă din primele experienţe de rezonanţă s-a obţinut

$$\mu_p = 2{,}785 \ \mu_n$$

Coincid, de asemenea şi cele 6 tranziţii $\Delta m_j = 1$; $\Delta m_I = 0$ frecvenţa fiind

$$\nu_{rez} = \frac{\mu_j \cdot B}{h} \qquad \text{XI.15}$$

deci frecvența de rezonanță de rotație. Structura fină din cele șase minime distincte este dată de al doilea și al treilea termen din formulă (linii pline din figură).

In spectrele obținute experimental se observă o asimetrie în poziția liniilor dar aceasta este justificată de faptul că decuplajul între $\vec{j}$ și $\vec{I}$ nu este complet așa cum s-a considerat. La cîmpuri mai intense, asimetria dispare.

Faptul că la temperatura 0°C se obține un spectru de rezonanță constînd dintr-un singur minim, se poate interpreta prin distribuția moleculelor în diferite stări de rotație. La o astfel de temperatură sînt mai populate nivelele de rotație superioare. Considerînd că nivelul j = 2 este cel mai populat și ținînd seama că stsrea j = 2 presupune $I_{rez} = 0$, rezultă, în adevăr, o singură tranziție posibilă.

Pentru un fascicul molecular de deuteriu (D_2), Rabi și colab. obțin un spectru constînd dintr-un pic central, cu o intensitate mare și șase picuri laterale avînd intensități mult

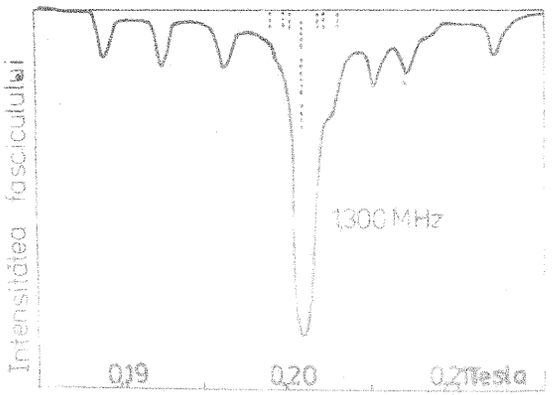


Fig.XI.5.Spectrul de rezonanță magnetică a moleculei D_2 [x]

[x] Kellogg J.M.B, I.I.Rabi, etc.: Phys.Rev., 57, 677, (1940).

mai mici (Fig.XI.5). Spectrul a fost obținut la temperatura de 78°K (temperatura azotului lichid) și frecvența fixă, ν =1,3 MHz.

La temperatura azotului lichid se spreciază că distribuția moleculelor în diferite stări de rotație este aproximativ următoarea:

j = 0	1	2	3	- - -
56%	33%	≈1%	neglijabil	

Din cele 56% molecule de deuteriu în starea $\dot{J}$ = 0, 1/6 sînt în starea I = 0 iar 5/6 sînt în starea I = 2. (Spinul nucleului de deuteriu este 1). Cele 33% molecule sînt în starea $\dot{J}$=1, I=1.

Moleculele în starea I=0, $\dot{J}$=0 nu contribuie la rezonanță. Rezultă că moleculele în starea $\dot{J}$=0, I=2 care reprezintă 47% din numărul total de molecule din fascicul, produc minimul central care are intensitatea cea mai mare, iar cele șase minime de intensitate mai mică sînt datorate moleculelor în starea $\dot{J}$=1, I=1 care reprezintă 33% din numărul total de molecule.

Ca și în cazul hidrogenului, aceste molecule se repartizează, într-un cîmp magnetic de inducție $\vec{B}$, pe nouă nivele de energie (m_j, m_I) între care au loc șase tranziții de rezonanță magnetică nucleară (Δm_j=0; Δm_I=1). Dacă se calculează frecvența celor șase tranziții cu relația XI.14 (folosită pentru H_2), se obțin valori mult diferite de cele obținute experimental. Minimele calculate în acest fel sînt reprezentate cu linii punctate în partea superioară a figurii XI.5. Acest dezacord a fost atribuit de Rabi și colaboratori, existenței unui moment electric de cuadrupol nuclear al deuteronului, ipoteză care a fost confirmată experimental. Analiza acestui efect de cuplaj cuadrupolar a permis calculul numeric al momentului de cuadrupol.

Pentru molecula de deuteriu s-a găsit $\frac{eqQ}{h}$ = 224,992 KHz iar pentru molecula HD, $\frac{eqQ}{h}$ = 224,540 KHz.

Rezultă că pentru calculul nivelelor de orientare magnetică ale moleculelor de deuteriu trebuie să folosim relaţia

$$E_B = - \mu_D m_I B - \mu_j m_j B - \mu_D B' m_j m_I + \qquad \text{XI.16}$$

$$+ \mu_D B''(3 m_j^2 - 2)(3 m_I^2 - 2) + \frac{B_Q}{2o}(3 m_j^2 - 2)(3 m_I^2 - 2)$$

asemănătoare cu cea folosită la molecula H_2. Semnificaţia primilor patru termeni este cea precizată în cazul moleculelor de hidrogen iar ultimul termen reprezintă energia de interacţiune cuadrupolară. In figura XI.6 prezentăm diagrama nivelelor de energie, pentru molecula de deuteriu în starea j = 1, I_{rez} = 1, indicînd efectul diferitelor interacţiuni interne nuclear- moleculare.

a. Schema termenilor numai în prezenţa precesiei Larmor a momentelor nucleare în jurul cîmpului extern.

b. Se ţine seama şi de momentul de rotaţie al moleculei.

c. La primele două efecte se adaogă interacţiunea spin-orbită (rotaţie).

d. Intervine, în plus, interacţiunea spin-spin şi interacţiunea de cuadrupol electric.

In starea cuantică j = 0, rotaţia nu contribuie la momentul magnetic al moleculei (μ_j = 0, B' = 0) iar acţiunea mutuală a celor două nuclee din moleculă este nulă (B'' = 0) din cauza simetriei sferice a acestei stări. Din abscisa minimului principal al curbei rezultă momentul magnetic al deuteriului ; se găseşte μ_D = 0,855 μ_n.

In tabelul XI.1 prezentăm unele date obţinute prin metoda de rezonanţă în fascicule moleculare, pentru moleculele de hidrogen (H_2), deuteriu (D_2) şi moleculele formate dintr-un atom de hidrogen şi unul de deuteriu (HD).

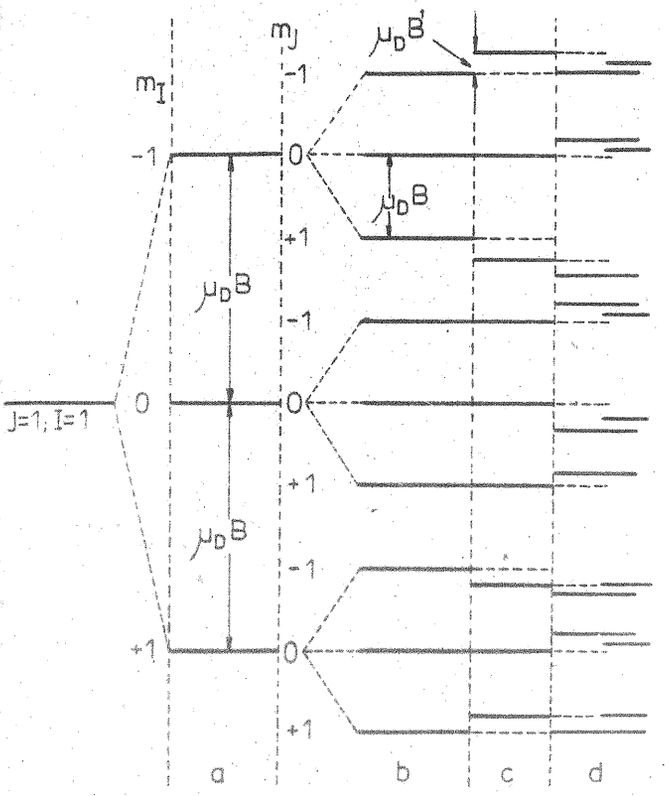


Fig.XI.6. Diagrama nivelelor magnetice pentru molecula de deuteriu, în starea j = 1 şi I_{rez} = 1.

Tabelul XI.1

	H_2	HD	D_2
μ_p/μ_n	2,785	2,787	-
μ_D/μ_n	-	0,8550	0,8544
μ_j/μ_n	0,879	0,660	0,441
B'(Tesla)	27.10^{-4}	-	14.10^{-4}
B"(Tesla)	34.10^{-4}	-	$10.^{-3}$
Q cm^{-1}	-	$2,73.10^{-27}$	$2,73.10^{-27}$

XI.3. Spectre moleculare obținute prin metode de rezonanță magnetică cu detecție radioelectrică.

XI.3a. Metoda experimentală

Metoda lui Rabi este aplicabilă doar la fascicule moleculare (molecule în stare de gaz sau vapori) și este suficient de dificil de realizat experimental. Punerea la punct a metodelor de rezonanță cu detecție radioelectrică, începînd cu anul 1946 (Purcell și F.Bloch), a permis să se extindă considerabil studiul comportării nucleelor în stare condensată.

Pentru studiul moleculelor se folosesc mult metodele de rezonanță cu detecție radioelectrică. Se cunosc mai multe tipuri de instalații care folosesc această metodă de detecție, una din ele fiind "metoda de inducție nucleară", care a fost realizată pentru prima dată de Felix Bloch în anul 1945.

In figura XI.7 prezentăm schema unei instalații de re-

zonanță prin inducție.

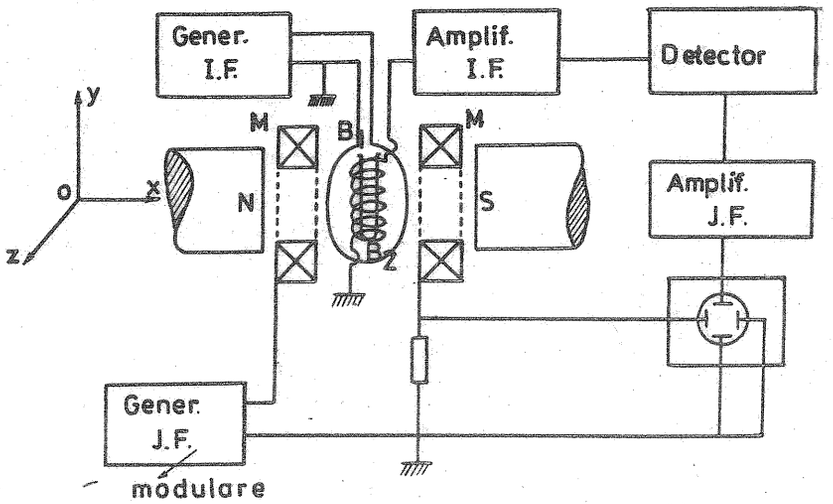


Fig.XI.7. Schema de principiu a unei instalații de rezonanță magnetică nucleară prin inducție.

Intre polii electromagnetului (N,S) care creează un cîmp magnetic constant, uniform $\vec{B}_0$ dirijat după axa Ox, sînt plasate două bobine suprapuse B_1 și B_2 a căror axe fac un unghi drept între ele, una fiind orientată după axa OY iar alta după axa OZ (fig.XI.7). Pe polii electromagnetului se fixează bobinele modulatoare M. Prima bobină, B_1, este conectată la un oscilator de radiofrecvență, iar a doua, B_2, la un circuit detector. Deci circuitul generator de I.f. și circuitul detector sînt distincte. In absența substanței paramagnetice de studiat, coeficientul de inducție mutuală a celor două bobine este zero; curentul de înaltă frecvență care circulă în bobina B_1 nu produce tensiune electromotoare de inducție în bobină B_2 dacă axele celor două bobine sînt ortogonale(coeficientul de inducție mutuală este zero).

Proba de studiat se introduce în interiorul bobinei B_2. Sub influenţa cîmpului $\vec{B}_0$, momentele magnetice ale sistemelor atomice din probă au anumite orientări care corespund la nivele de energie distincte (numere cuantice magnetice m_I distincte). Intervalele dintre aceste nivele de orientare magnetică sînt proporţionale cu cîmpul $\vec{B}_0$.

Dacă este îndeplinită condiţia de rezonanţă(cuanta de energie a cîmpului de înaltă frecvenţă este egală cu energia corespunzătoare tranziţiei între două nivele de orientare magnetică), cîmpul magnetic de înaltă frecvenţă dat de curentul care circulă prin bobina B_1 produce tranziţii între aceste nivele de energie, tranziţii care respectă regula de selecţie $\triangle m_I = \pm 1$ şi sînt legate de existenţa unui "moment magnetic rotitor" situat în planul YOZ. In experienţa lui Bloch, cîmpul excitator este totuşi un cîmp magnetic rectiliniu, paralel cu OZ , creat de curentul de I.F care circulă prin bobina B_1. Dar acest cîmp ni-l putem imagina ca fiind descompus în două cîmpuri rotitoare de sens invers; una din aceste componente care se roteşte într-un sens convenabil este componenta eficace. Această componentă produce, în substanţa de studiat, un moment magnetic indus care este, deasemenea, rotitor şi care poate fi considerat ca rezultanta momentelor nucleare individuale care execută precesia Larmor în acord de fază. Acest moment magnetic rotitor, determină prin rotaţia sa în planul YOZ, o tensiune electromotoare de inducţie în bobina B_2. Semnalul este detectat, amplificat şi apoi înregistrat.

Un alt tip de instalaţie de rezonanţă magnetică care foloseşte detecţia radioelectrică este aceea de rezonanţă

paramagnetică nucleară prin absorbţie realizată de Purcell şi B.V.Rollin, cu circuitul rezonant paralel (fig.XI.8) şi apoi de R.Gabillard. Proba de studiat se introduce în bobina circuitului oscilant a oscilatorului de I.F.

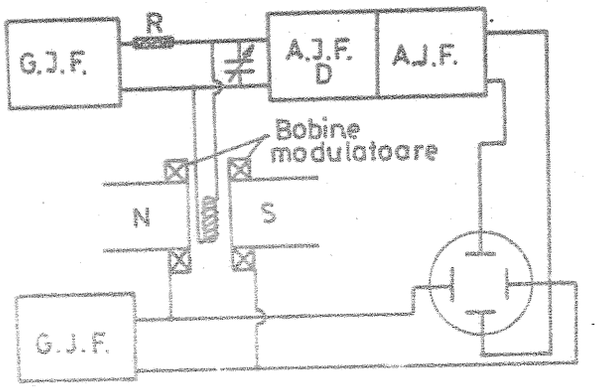


Fig.XI.8. Schema de principiu a unei instalaţii de rezonanţă paramagnetică nucleară prin absorbţie.

La rezonanţă are loc o absorbţie de radiaţie pe seama cîmpului magnetic de radiofrecvenţă din interiorul bobinei. Factorul de calitate al circuitului oscilant se micşorează (cresc pierderile în bobină) şi se micşorează deasemenea tensiunea de înaltă frecvenţă de la bornele circuitului oscilant(circuit generator). Semnalul obţinut se amplifică şi se înregistrează.

Cînd frecvenţe radioelectrică este de ordinul de mărime a 10^3 MHz sau mai mare, nu se mai folosesc circuite oscilante ci ghiduri de undă sau cavităţi rezonante. Proba de studiat se introduce în ghid sau în cavitatea rezonantă care este situată în cîmpul magnetic uniform $\vec{B}_0$ şi pentru o anumită frecvenţă a cîmpului de radiofrecvenţă, se studiază coeficientul de absorbţie a substanţei din această cavitate în timp ce se variază lent intensitatea cîmpului magnetic $\vec{B}_0$. In felul acesta se găsesc

cîmpurile critice corespunzătoare fenomenului de rezonanţă.

XI.3b. Rezultate experimentale.

Folosind metoda de detecţie electromagnetică, Beringer şi Castle, încă în anii 1945-1950, au studiat spectrul de rezonanţă magnetică la moleculele O_2 şi NO. Pentru frecvenţa fixă ν = 9360 MHz au observat, în cazul moleculelor de oxigen, un spectru de rezonanţă cu 27 de maxime pentru cîmpuri superioare valorii 0,54 Tesla iar în cazul oxidului de azot au observat nouă maxime de rezonanţă înregistrate între 0,84 Tesla şi 0,88 Tesla. Interpretarea acestor spectre este următoarea:

Starea fundamentală a moleculei de oxigen este $^3\Sigma$. Ea nu are moment magnetic orbital (Λ =0) ci doar moment magnetic de spin electronic, egal cu $2\mu_B$. In virtutea condiţiilor de simetrie, molecula simetrică $^{16}O\ ^{16}O$ formată din atomi fără spin nuclear (I=0) se poate găsi numai în stări de rotaţie impare; K = 1, 3, 5... Admitem pentru molecula de oxigen cuplajul de tip Hund b, deci $\vec{K'} = \vec{\Lambda} + \vec{j}$ iar $\vec{K'} + \vec{S} = \vec{K}$. Momentul magnetic al acestei molecule este

$$\mu_K = g_m \cdot \mu_B \cdot \sqrt{K(K+1)} \qquad \text{XI.17}$$

unde

$$g_m = \frac{K(K+1) - K'(K'+1) + S(S+1)}{K(K+1)} \qquad \text{XI.18}$$

In prezenţa unui cîmp magnetic B, energia de interacţiune este

$$E_B = g_m \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_K \qquad \text{XI.19}$$

cu

$$m_K = K, K-1, K-2 \ldots\ldots -K$$

Un nivel K se va scinda deci în 2 K+1 sub-nivele de orientare magnetică. Calculînd valorile lui K şi ale lui g_m, putem găsi numărul de nivele precum şi energia corespunzătoare acestor nivele. In tabelul XI.2. sînt prezentate valorile lui K şi g_m ţinînd seama că pentru molecula de oxigen în starea fundamentală, Λ = 0 şi S = 1.

Tabelul XI.2

K' = j	1			3			5		
K	0	1	2	2	3	4	4	5	6
g_m	0	1	1	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{3}$

Tranziţiile între aceste nivele pentru $\Delta m_K = +1$ duc la emisia liniilor cu frecvenţa conform relaţiei

$$h\nu_{res} = g_m \mu_B B$$

Dacă se consideră frecvenţa de 9360 MHz, se obţine rezonanţa pentru cîmpurile: 0,68 Tesla (g_m = 1); 1 Tesla($/g_m/ = \frac{2}{3}$); 1,36 Tesla (g = 1/2) etc.

Pentru cîmpuri magnetice intense, cuplajul magnetic între momentul de spin electronic şi momentul de rotaţie $\vec{K'}$ fiind slab, se produce un efect Paschen - Back; în aceste condiţii vectorul spin se orientează direct în raport cu cîmpul exterior iar factorul lui Lande tinde spre valoarea g = 2. Dacă se admite una din cele două situaţii discutate, se obţine într-un caz un număr de componente mai mare ca cel observat experimental, iar în cel de al doilea caz (efect Paschen-Back)

se obţin prea puţine componente ale spectrului de rezonanţă. De aici rezultă că în experienţele realizate în condiţiile de mai sus (ν = 9360 MKz, B > 0,5 Tesla), trebuie să se presupună un cuplaj intermediar în moleculă, în prezenţa cîmpului magnetic.

Analiza efectului Paschen-Back a tranziţiilor de rezonanţă magnetică la molecule furnizează valori numerice pentru constantele de cuplaj care leagă momentul magnetic de origine electronică, de momentul magnetic asociat rotaţiei moleculare.

Spectrul de rezonanţă obţinut pentru moleculele de oxid de azot, la o frecvenţă fixă de 9360 MHz, este prezentat în figura XI.9.

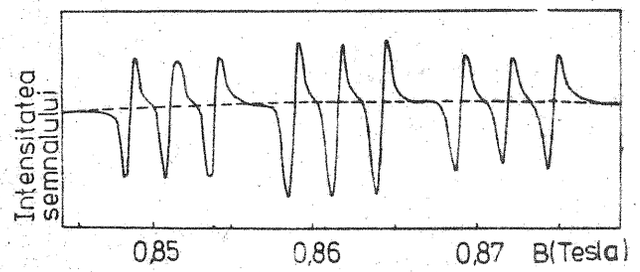


Fig.XI.9.Spectrul de rezonanţă magnetică pentru moleculele NO.

Starea fundamentală a moleculei de oxid de azot este $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$. In starea $^2\Pi_{1/2}$, molecula nu are moment magnetic de origine electronică deoarece momentul orbitei $\Lambda\mu_B$ este compensat de momentul de spin $2\tilde{\Sigma}\mu_B$ de sens invers.In starea $^2\Pi_{3/2}$ molecula de oxid de azot prezintă un moment magnetic electronic egal cu $2\mu_B$. Intervalul între cele două componente ale subletului este de 120 cm^{-1} aşa încît la temperatură

obişnuită o parte importantă din moleculele gazului NO se găsesc în starea metastabilă $^2\Pi_{3/2}$ ceea ce dă gazului un caracter paramagnetic. De altfel putem considera că O_2 şi NO sînt singurele gaze biatomice paramagnetice. Moleculele S_2,Se_2, Te_2 care se formează,la temperaturi înalte,în vapori de sulf, seleniu şi telur sînt tot paramagnetice dar la temperaturi mai joase sînt poliatomice.

Un cîmp magnetic exterior $\vec{B}$ acţionează asupra componentei $^2\Pi_{3/2}$ şi ca urmare, diferitele stări de rotaţie K se scindează. Energia de interacţiune magnetică este

$$E_B = g_n \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_K \qquad \text{XI.20}$$

unde

$$g_n = \frac{(\Lambda + 2\tilde{\Sigma})(\Lambda + \tilde{\Sigma})}{K(K+1)} \qquad \text{XI.21}$$

şi

$$m_K = K, K-1, K-2 \ldots -K$$

iar

$$K = \Omega, \Omega + 1, \ldots\ldots$$

Deci pentru starea de rotaţie cea mai joasă (K=3/2) se obţine $g = \frac{4}{5}$. Această stare se scindează, în prezenţa cîmpului magnetic, în patru subnivele (m_K = 3/2, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, - 3/2). Tranziţiile de rezonanţă între aceste nivele,care satisfac regula de selecţie $\Delta m_K = 1$, sînt caracterizate de frecvenţa

$$\nu = \frac{4}{5} \cdot \frac{e B}{4 \pi m_0} \qquad \text{XI.22}$$

De exemplu cuplul de valori ν = 9360 MHz ; B = 0,75 Tesla satisface condiţia de rezonanţă.

Toate cele trei tranziţii posibile ar trebui să aibă loc

la acelaşi cîmp. Dar la cîmpuri mari are loc un efect Paschen-Back şi ca urmare, pentru o aceeaşi frecvenţă, corespund cîmpuri de rezonanţă diferite, cuprinse între 0,84 şi 0,88 Tesla.

Cele nouă rezonanţe care se observă experimental în acest interval de cîmpuri se pot explica numai dacă ţinem seama şi de existenţa momentelor nucleare. Astfel atomul de azot ($_{14}N$) posedă un spin nuclear (I=1). Interacţiunea între spinul nuclear şi momentul de rotaţie al moleculei duce la o scindare a fiecărui nivel m_K în trei subnivele de structură hiperfină magnetică. Ţinînd seama de această interacţiune, energia, în prezenţa unui cîmp magnetic intens, se poate scrie sub forma:

$$E_B = g_m \mu_B B\, m_K + g_I \mu_n B \cdot m_I + A\, m_I \cdot m_K \qquad \text{XI.23}$$

Al treilea termen corespunde energiei de interacţiune între momentul magnetic de rotaţie $\vec{\mu_K}$ şi momentul magnetic nuclear. Acest termen este de acelaşi ordin de mărime ca intervalele de structură hiperfină măsurate prin variaţiile energiei de cuplaj $A \cdot \vec{K} \cdot \vec{I}$.

Al doilea termen este foarte mic în raport cu ceilalţi doi, deci interacţiunea de structură hiperfină se exprimă, într-o bună aproximaţie, prin termenul suplimentar $A \cdot m_I \cdot m_K$. In cazul nostru m_I=1,0,-1 deci fiecare nivel m_K se scindează în 3 componente. Între aceste subnivele de structură hiperfină au loc tranziţii care respectă regulele de selecţie $\Delta m_K = 1$; $\Delta m_I = 0$.

Pe baza relaţiei XI.23 rezultă patru grupuri de cîte

trei nivele de structură hiperfină, echidistante; între aceste nivele sînt posibile nouă tranziţii care respectă regulele de selecţie de mai sus dar apar doar trei linii distincte cărora le corespunde energia

$$\Delta E_B = g_m \cdot \mu_B \cdot B + A$$
$$\Delta E_B = g_m \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{XI.24}$$
$$\Delta E_B = g_m \cdot \mu_B \cdot B - A$$

Rezultă că pentru a explica structura spectrului de rezonanţă obţinut experimental, trebuie să ţinem seama şi de alte interacţiuni interne nuclear - moleculare posibile. Dacă se atribuie nucleului de azot un moment cuadrupolar, se poate explica structura hiperfină a acestui spectru. Existenţa momentului de cuadrupol perturbă echidistanţa nivelelor de structură hiperfină şi ca urmare, componentele spectrului experimental au frecvenţe diferite. Pentru calculul acestor frecvenţe trebuie ca în formula XI.23 să se mai introducă încă un termen care să exprime energia de interacţiune de cuadrupol electric. In figura XI.1o prezentăm diagrama nivelelor de energie pentru molecula de oxid de azot şi cele nouă tranziţii observate experimental.

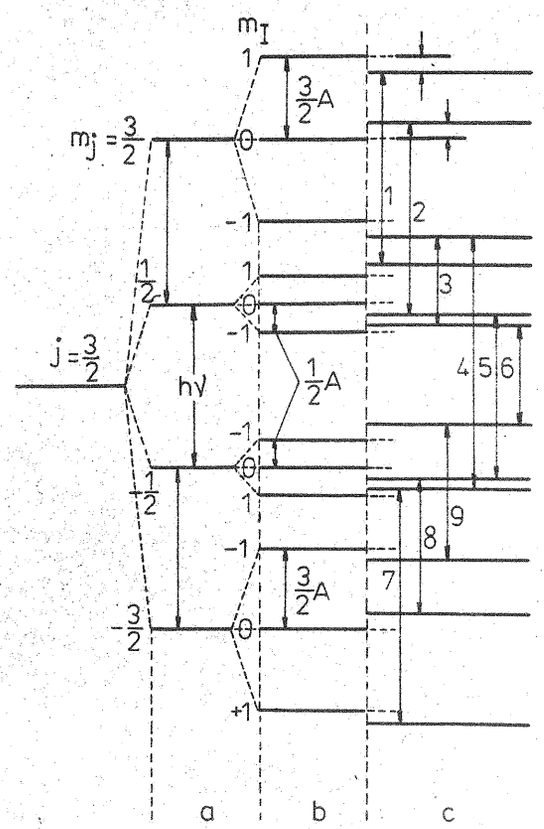


Fig.XI.1o.Schema scindării magnetice a nivelului $2\Pi_{3/2}$ a moleculei NO şi tranziţiile posibile.

XI.4. Metoda de rezonanţă magnetică nucleară în cîmp magnetic slab.

Vom prezenta unele spectre de rezonanţă magnetică obţinute la cîmp static nul sau cîmpuri joase, referindu-ne la un caz mai particular şi anume cazul moleculelor biatomice

care au numărul cuantic de spin nuclear al nucleului cuadrupolar egal cu I = 3/2, moleculele aflîndu-se în stări de rotaţie mai înalte. Cînd numărul cuantic de rotaţie este relativ mare, efectul celui de-al doilea nucleu poate fi neglijat. In aceste condiţii energia de interacţiune se poate scrie, cu aproximaţie, sub forma :

$$E_{F_1} = - eqQ \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)\,j(j+1)}{2I(2I-1)(2j+3)(2j-1)} + \frac{A_1 C}{2} \qquad \text{XI.25}$$

unde

$$C = F_1(F_1+1) - I(I+1) - j(j+1)$$

iar

$$F_1 = j + I,\ j + I - 1,\ \ldots\ .\ |j - I|$$

Regula de selecţie pentru tranziţiile permise este $\Delta F_1 = \pm 1$. De aici, pentru I = 3/2 şi $j > I$, frecvenţele tranziţiilor indicate în figura XI.11 sînt :

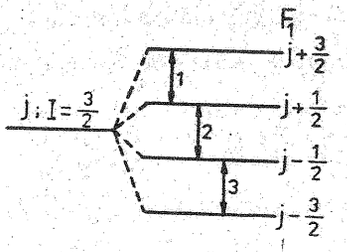


Fig. XI.11

$$\nu_1 = \frac{E_{j+3/2} - E_{j+1/2}}{h} = - \frac{e\,Q\,q}{4h} + \frac{A_1}{h}(j + 3/2)$$

$$\nu_2 = \frac{E_{j+1/2} - E_{j-1/2}}{h} = \frac{3\,eqQ}{4h}\left[\frac{2j+1}{(2j+3)(2j-1)}\right] + \frac{A_1}{h}(j+1/2) \qquad \text{XI.26}$$

$$\nu_3 = \frac{E_{j-1/2} - E_{j-3/2}}{h} = \frac{eQq}{4h} + \frac{A_1}{h}(j-1/2)$$

Tranziţia $F_1 = (j+1/2) \longleftrightarrow F_1 = (J-1/2)$ dă o linie de frecvenţă relativ joasă. Pentru valori ale lui j mari, frecvenţele ν_1 şi ν_3 se pot scrie, cu aproximaţie, sub forma:

$$\nu_1 = -\frac{eqQ}{4h} + \frac{A_1}{h} j \; ; \; \nu_3 = \frac{eqQ}{4h} + \frac{A_1}{h} j$$

Făcînd diferenţa şi suma lor, putem determina constanta $\frac{eqQ}{h}$ respectiv A_1/h. Spectrele sodiului din halogenurile de sodiu au fost studiate atît la cîmpuri magnetice înalte cît şi la cîmpuri joase iar valorile obţinute pentru constanta cuadrupolară eqQ, în cele două cazuri, corespund.

Cele două linii emise la tranziţiile $F_1 = (j+3/2) \longleftrightarrow F_1 = (j+1/2)$ şi $F_1 = (j-1/2) \longleftrightarrow F_1 = (j-3/2)$ sînt separate cu $2A\bar{j}/h$ (unităţi de frecvenţă) în care $\bar{j}$ este valoarea cea mai probabilă a lui j la temperatura cuptorului care produce fasciculul molecular. In figura XI.12 este prezentat spectrul sodiului din moleculele NaI obţinut în condiţiile unui cîmp magnetic static nul, din care rezultă separarea celor două linii menţionate anterior (ν_1 şi ν_3)

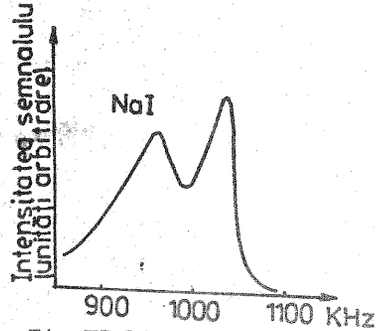


Fig.XI.12. Spectrul de rezonanţă nucleară a Na^{23} în molecula NaI

Un spectru mult mai complex se obţine la cîmp static nul, pentru 87 Rb(I=3/2) în moleculele RbF. Un astfel de spectru este prezentat în figura XI.13.Linia cu această structură este interpretată ca

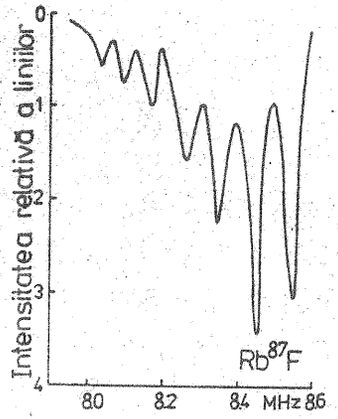
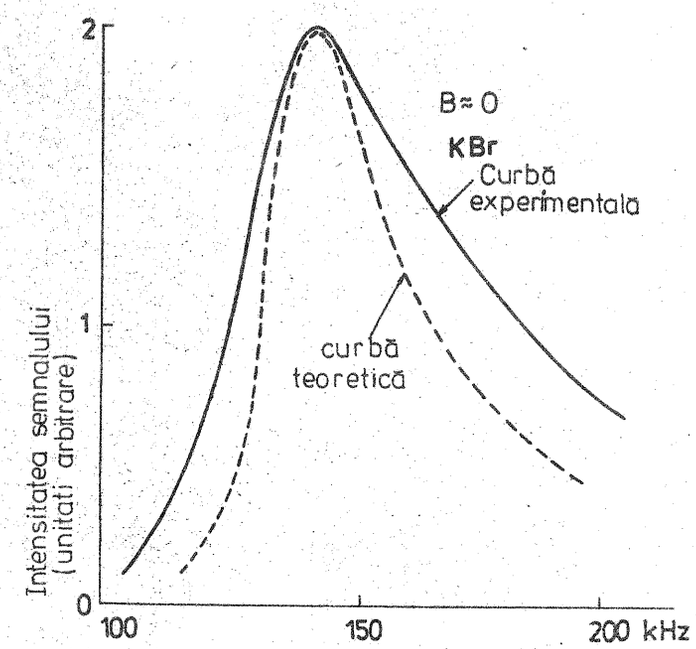


Fig.XI.13.Spectrul de rezonanţă nucleară a Rb^{87} din molecula $Rb^{87}F$ la tranziţiile $(j+3/2) \longleftrightarrow (j+1/2)$ şi $(j-1/2) \longleftrightarrow (j-3/2)$, în cîmp static nul.

provenind din tranziţiile $F_1 = (j+3/2) \leftrightarrow F_1 = (j+1/2)$ şi $F_1 = (j-1/2) \leftrightarrow F_1 = (j-3/2)$ ale căror frecvenţe variază cu starea de vibraţie din cauza dependenţei lui q de v. Intre linia calculată teoretic, în ipoteza că q depinde de starea de vibraţie şi rotaţie şi curba experimentală, este o concordanţă foarte bună. S-a considerat că q este dat de relaţia $q(v,j) = q^{(j)} j(j+1) + \bar{q} + q^{(v)}$. V, în care $\bar{q}$, $q^{(j)}$ şi $q^{(v)}$ sînt constante.

Trasînd spectrul pentru mai multe molecule care conţin sodiu (NaF, NaCl etc.) s-au putut aproxima şi valorile acestor constante.

Tranziţia $F_1 = (j+1/2) \longleftrightarrow (j-1/2)$ a fost observată la cîmpuri foarte mici, practic zero, pentru diferite molecule de tip halogen-alcalin. In figura XI.14 se prezintă linia obţinută pentru Br în KBr. Curba teoretică (punctat) este calculată folosind constantele de interacţiune determinate prin alte metode. Concordanţa între curba teoretică şi experimentală este satisfăcătoare.



Fif.XI.14.Spectrul de rezonanţă nucleară pentru Br^{79} şi Br^{81} în KBr obţinut la tranziţia (j+1/2) ⟷ (j-1/2) în cîmp magnetic static nul.

XI.5.Rezonanţa protonică

Rezonanţa magnetică este, în principiu, aplicabilă fiecărui sistem atomic care posedă nuclee cu spin diferit de zero. Cele mai importante, sub aspect analitic, sînt nucleele cu spinul 1/2, în primul rînd ^{1}H, iar apoi ^{19}F, ^{31}P, ^{13}C, ^{15}N. La toate aceste nuclee există doar două orientări posibile ale momentului magnetic nuclear, rezultînd deci două nivele energetice între care poate avea loc tranziţia. Prezentăm mai jos rezonanţa protonică,mult folosită, în special, în studiul

compuşilor organici.

XI.5a. Condiţiile de observare a semnalului de absorbţie

Momentul magnetic al protonului îl putem scrie sub forma :

$$\vec{\mu}_p = g_p \cdot \mu_n \cdot \sqrt{I(I+1)}\ \vec{u}_I \qquad \text{XI.27}$$

Energia de interacţiune cu cîmpul magnetic extern $\vec{B}$ este :

$$E_B = - g_p \cdot \mu_n \cdot B \cdot m_I \qquad \text{XI.27}$$

unde $m_I = \pm 1/2$. Sînt posibile deci două orientări cărora le corespund energiile $\pm 1/2\ g_p \cdot \mu_n \cdot B$ (fig. XI.15).

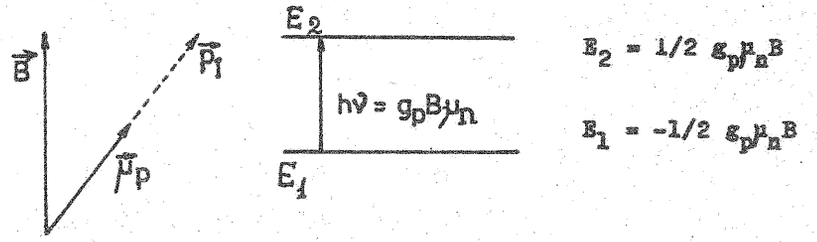


Fig. XI.15

Diferenţa între cele două nivele de energie este foarte mică astfel încît radiaţia emisă sau absorbită la tranziţia între nivele, pentru cîmpuri de inducţie obişnuite,este situată în domeniul frecvenţelor radio(unde metrice).Rezultă că tranziţia protonilor din starea E_1 în starea E_2 (tranziţie cu absorbţie de energie), are loc numai în prezenţa unui cîmp de înal - tă frecvenţă, în condiţiile în care frecvenţa acestuia este

egală cu frecvenţa corespunzătoare diferenţei de energie între cele două nivele. Condiţia de rezonanţă este:

$$\nu_{rez} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g_p \cdot \mu_n \cdot B}{h} \qquad \text{XI.29}$$

Pentru un cîmp B = 1 Tesla, se obţine, conform relaţiei XI.29, frecvenţa ν_{rez} = 42,58 MHz. In tabelul XI.3 sînt date frecvenţele de rezonanţă pentru cîteva nuclee, corespunzătoare la trei valori ale cîmpului de inducţie magnetică mai des utilizate în aparatura RMN.

Tabel XI.3.

Izotopul	Frecvenţa de rezonanţă(MHz)		
	B = 1,4 o92 T	B =2,349o T	B = 1 T
$^{1}H(1/2)$	6o,oo	1oo,oo	42,59
$^{2}H(1)$	9,21	15,352	6,53
$^{13}C(1/2)$	15,o85	25,146	1o,7o
$^{14}N(1)$	4,335	7,226	3,o7
$^{17}O(5/2)$	8,134	13,558	5,77
$^{19}F(1/2)$	56,446	94,o89	4o,o9
$^{31}P(1/2)$	24,289	4o,487	17,25

O altă consecinţă a diferenţei foarte mici de energie între cele două stări posibile, menţionate mai sus, este diferenţa foarte mică a populaţiei nivelelor respective. In aceste condiţii numărul tranziţiilor prin absorbţie, proporţional

cu populaţia nivelului inferior, este mic şi deci intensitatea semnalului de absorbţie este, de asemenea, mică.

Fenomene de relaxare. Prin absorbţie de energie, care duce la ridicarea sistemelor atomice (atomi, ioni, molecule)pe nivelul de energie superior, se poate ajunge,în mod ideal, la egalarea populaţiilor celor două nivele. Puterea absorbită depinde de inducţia cîmpului de înaltă frecvenţă; însă dacă populaţiile celor două nivele devin egale, creşterea puterii absorbite,paralel cu creşterea inducţiei cîmpului de înaltă frecvenţă,încetează şi teoretic, are loc un fenomen de saturaţie. Acest fenomen apare însă extrem de rar pentru valori obişnuite ale cîmpului magnetic de înaltă frecvenţă şi la temperatura mediului ambiant,ceea ce demonstrează că în afară de emisia stimulată există şi alte fenomene care provoacă trecerea electronilor de pe nivelul superior de energie pe nivelul inferior. Acest grup de fenomene este cunoscut sub denumirea de fenomene de relaxare paramagnetică.

Pentru a explica, fenomenologic, procesele de relaxare, se consideră substanţa paramagnetică ca fiind constituită dintr-o reţea şi un sistem de spini. Sistemul de spini este constituit din momentele magnetice ale particulelor responsabile de paramagnetism, iar reţeaua este mediul în care se găseşte sistemul de spini.

Fenomenele de relaxare sînt de două feluri; relaxare spin-spin şi relaxare spin-reţea. Relaxarea spin-spin are loc în interiorul sistemului de spini; ca urmare a diverselor interacţiuni între spini, sistemele atomice pot trece de pe nivelul superior pe nivelul inferior. Deoarece schimbul de energie în cadrul acestor interacţiuni se efectuează între diversele

părţi ale sistemului de spini, energia sistemului de spini, considerat ca un tot, nu variază. Relaxarea spin-reţea are loc ca urmare a interacţiunilor între sistemul de spini şi reţea. In acest caz energia sistemului de spini variază. In cazul moleculelor, relaxarea spin-spin se realizează prin interacţiuni între spinii aceleiaşi molecule, fără modificarea energiei totale, iar relaxarea spin-reţea se realizează prin interacţiuni cu modificarea energiei, interacţiuni care au loc între spini şi restul moleculei, considerat drept mediu (reţea în care se află spinii) indiferent de starea de agregare.

Procesele de relaxare sînt caracterizate prin timpii de relaxare. De obicei relaxarea spin-spin este mai puternică decît relaxarea spin-reţea; rezultă că timpii de relaxare spin-spin (T_1) sînt, de obicei, mai mici decît timpii de relaxare spin-reţea (T_2).

Valoarea T_1 este dependentă de raportul giromagnetic al nucleelor din reţea precum şi de natura şi viteza mişcărilor moleculare. Din această cauză solidele au timpi de relaxare T_1 foarte mari, ajungînd uneori să fie de ordinul orelor, în comparaţie cu lichidele sau gazele la care T_1 este de ordinul secundelor. Valoarea lui T_1 o putem deduce din lărgimea liniei de rezonanţă :

$$T_1 = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$$ unde $\Delta\nu$ este semilărgimea liniei.

Timpul T_1 determină fenomenul de saturaţie al semnalului şi în consecinţă mărimea acestuia.

In cazul protonilor din apă T_1=2 s şi poate fi micşorat dacă se adaugă, în apă, o sare paramagnetică. In aceste condiţii, T_1 se poate micşora pînă la 10^{-4}s. Micşorarea lui T_1 este impusă în cazul cînd inducţia magnetică B variază rapid.

Pe lîngă procesele amintite mai sus, care duc la o lărgire a liniilor RMN, intervin şi alţi factori care au acelaşi efect,cum ar fi unele defecte de omogenitate ale cîmpului magnetic cărora le corespund fluctuaţii ale frecvenţei de rezonanţă. Pentru a obţine deci un semnal bun, sînt necesare cîmpuri de inducţie magnetică $\vec{B}$ cu o omogenitate cît mai înaltă ($\Delta B/B \simeq 10^{-8}$).

Figura XI.16 reprezintă forma semnalului de rezonanţă protonică (b - curba de absorbţie ; a - curba de dispersie pentru aceeaşi substanţă).

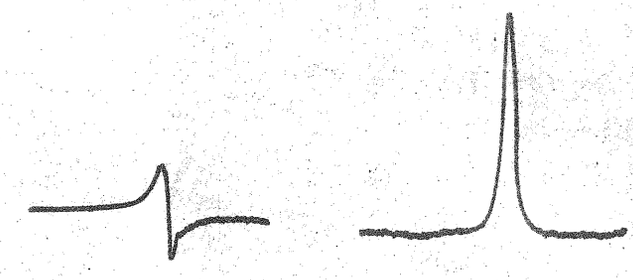


Fig. XI.16 a

Fig. XI.16 b

Aceste spectre s-au obţinut menţinînd frecvenţa de rezonanţă ν_{rez} fixă iar trecerea prin rezonanţă s-a obţinut modulînd în joasă frecvenţă, cîmpul magnetic static de inducţie $\vec{B}$. Baleiajul orizontal al spotului de pe osciloscop este proporţional cu modulaţia lui $\vec{B}_o$.

In unele dispozitive experimentale se obţine derivata

curbei de absorbţie sau derivata curbei de dispersie. In figura XI.17 prezentăm semnalul de rezonanţă magnetică nucleară al protonilor din apă (după M.Soutif[x]) :(a - derivata curbei de absorbţie ; b - derivata curbei de dispersie).

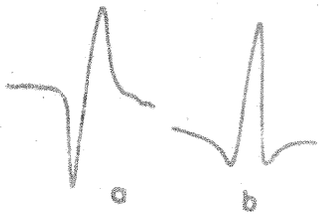


Fig. XI.17

Intensitatea semnalelor este propoţională cu aria de sub curba de absorbţie. Integrînd curbele, se poate efectua analiza cantitativă a probelor studiate sau se pot identifica, mai uşor, grupurile funcţionale dintr-o moleculă. Majoritatea instalaţiilor sînt prevăzute cu integrator electronic care trasează direct spectrul integrat. In fâgura XI.18 este reprezentat un astfel de spectru unde raportul mărimilor I_a şi I_b depinde atît de concentraţiile celor două substanţe cît şi de numărul protonilor dintr-o moleculă dată.

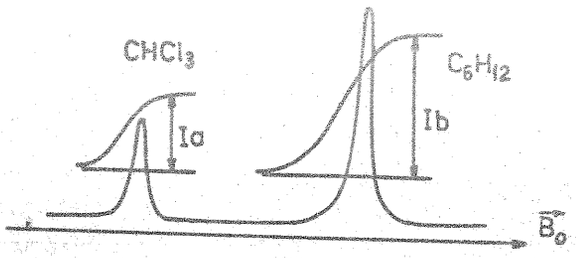


Fig.XI.18

[x] M.Soutif : Le paramagnétism nucléaire - Journal de physique, 10, 1949, p.61 D.

XI.5b. Aspecte moleculare în spectrele de rezonanţă protonică

Deplasarea chimică. Dacă nucleele atomice ar fi izolate, linia de rezonanţă a fiecărei specii nucleare ar fi aceeaşi indiferent din ce moleculă ar face parte nucleul respectiv. Acestea însă aparţin unor atomi legaţi într-o moleculă.Structura chimică a moleculei schimbă, într-o oarecare măsură,energia de interacţiune cu cîmpul; în moleculă sînt induşi dipoli magnetici care stau la baza susceptibilităţii diamagnetice a substanţei. Aceşti dipoli crează un cîmp magnetic local proporţional cu cîmpul magnetic exterior şi de sens opus acestuia (fig.XI.19).

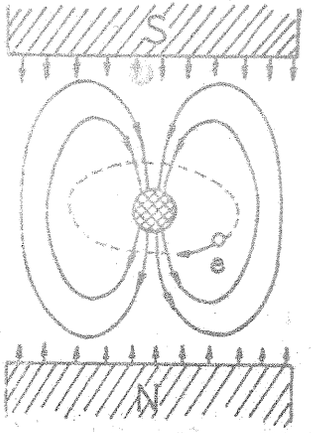


Fig.XI.19. Ecranarea diamagnetică a protonului de către norul electronic

In felul acesta nucleul se va găsi sub acţiunea unui cîmp mai mic pe care îl putem exprima prin relaţia:

$$B_{ef} = B_0 (1 - \sigma) \qquad XI.31$$

unde σ este o constantă de ecranare . Valoarea constantei de ecranare depinde de tipul legăturilor atomului în moleculă, de natura atomilor vecini (anturaj chimic) şi chiar de natura atomilor mai îndepărtaţi. Ea va fi influenţată de interacţiunile intermoleculare ca legătura de hidrogen, forţa de tip Van der Waals, etc..Această ecranare modifică condiţia de rezonanţă; în locul relaţiei XI.29 rezultă:

$$h\nu_i = \mu_n \cdot g_i \cdot B(1-\sigma_i) \qquad \text{XI.32}$$

Linia de rezonanţă suferă deci o deplasare numită deplasare chimică. De exemplu, în cazul unei combinaţii hidrogenate, atomii de hidrogen pot da semnale diferite în funcţie de natura atomilor vecini. Un exemplu tipic îl oferă etanolul(CH_3CH_2OH) în care sînt trei feluri de atomi de hidrogen; hidrogenii grupei metil, cei ai grupei metilen şi hidrogenul din grupa hidroxil. Atomii de hidrogen echivalenţi formează un aşa numit sistem de spini. Nucleele dintr-un sistem de spini sînt caracterizate prin acelaşi moment magnetic nuclear şi prin aceeaşi constantă de ecranare σ. Folosind o instalaţie cu o putere de rezoluţie bună, în spectrul RMN se observă cîte un semnal pentru fiecare sistem de spini. In figura XI.2o este dat spectrul RMN al etanolului. Intensităţile integrale ale celor trei semnale din spectru sînt în raportul 1:2:3, corespunzînd la 1, 2 respectiv 3 hidrogeni echivalenţi.

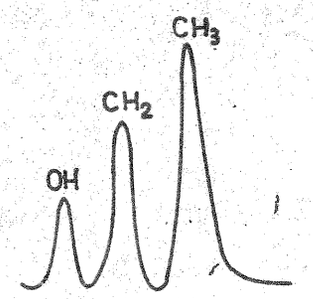


Fig.XI.2o.Aspectul semnalului RMN al etanolului.

Valoarea absolută a coeficientului de ecranare σ_i este greu de determinat, de aceea se utilizează o substanţă de referinţă care furnizează un semnal pentru un cîmp $B_{ref} = B(1-\sigma_{ref})$ Substanţa de referinţă trebuie să dea un singur semnal îngust, de preferinţă la una din extremităţile scării uzuale şi să fie inertă chimic. In cazul rezonanţei protonice, drept substanţă de referinţă se foloseşte, frecvent, tetrametilsilanul(T M S), $Si(CH_3)_4$. Cei 12 protoni sînt perfect echivalenţi şi puternic

ecranaţi, ca urmare spectrul său de rezonanţă constă dintr-un singur maxim pronunţat, aflat la o valoare a cîmpului magnetic mai mare decît a protonilor din majoritatea compuşilor organici.

Deplasarea chimică se defineşte ca o mărime adimensională

$$\delta = \frac{B_{ref} - B_{proton}}{B_{ref}} \qquad \text{XI.33}$$

Diferenţa de la numărător fiind foarte mică în raport cu valoarea absolută a cîmpului, rezultă pentru δ valori foarte mici[x]. Din această cauză, deplasarea chimică se exprimă, de obicei, în "părţi pe milion" (p.p.m) conform relaţiei:

$$\delta_{(p.p.m)} = \frac{B_{ref} - B_{proton}}{B_{ref}} \cdot 10^6 \qquad \text{XI.33a}$$

Pentru tipurile uzuale de protoni, deplasările chimice au valori δ cuprinse între 0 şi 10.

Deplasarea chimică se poate exprima şi în funcţie de frecvenţă, considerînd cîmpul magnetic constant:

$$\delta_{(p.p.m)} = \frac{\nu_{proton} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \qquad \text{XI.34}$$

Scara cea mai frecvent folosită a deplasărilor chimice este scara τ legată de valoarea δ prin relaţia: $\tau = 10 - \delta$. Valoarea lui τ este 10 pentru substanţa etalon TMS, iar la alţi protoni este cuprinsă între 0 şi 10, în cazuri excepţionale putînd avea şi valori negative.

x) A.Carrington, A.D.Lachlan - Introduction to Magnetic Resonance (în lb.rusă) 1967.

Interacţiunea spin-spin

Spectrele R.M.N. obţinute experimental, cu instalaţii de înaltă rezoluţie, prezintă o structură fină care se poate explica numai dacă se admite existenţa unei interacţiuni între dipolii nucleari ai aceleiaşi molecule şi între dipolii nucleari din molecule diferite.

Să considerăm două nuclee; nucleul(1) cu momentul magnetic $\vec{\mu}_1$ şi nucleul (2) cu momentul magnetic $\vec{\mu}_2$. Dipolul de moment magnetic $\vec{\mu}_1$ crează un cîmp magnetic ce acţionează asupra nucleului (2) de moment $\vec{\mu}_2$ şi reciproc. Perturbarea energetică a nucleului (1) de către nucleul (2) depinde de orientarea momentului $\vec{\mu}_2$. Nivelul iniţial al nucleului (1) se va scinda în $2I_2 + 1$ subnivelele corespunzătoare celor $2I_2 + 1$ orientări ale momentului magnetic $\vec{\mu}_2$ în raport cu cîmpul magnetic extern.

Pentru simplificare, să considerăm cazul a doi protoni. Momentele magnetice pot lua doar două orientări în raport cu cîmpul şi anume paralele sau antiparalele (fig.XI.21). Energia magnetică de interacţiune pentru nucleul (1) se poate scrie sub forma:

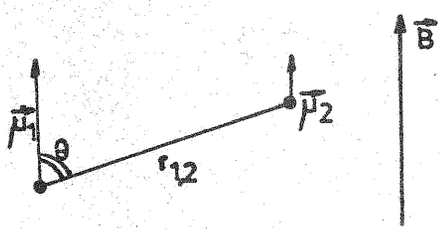


Fig.XI.21.

$$E_B = \pm \mu_1 \mu_2 \frac{(1-3\cos^2\theta)}{r^3_{1,2}}$$

$$= \pm \mu_1 \cdot a \qquad \text{XI.35}$$

după cum momentele sînt de acelaşi sens sau de sens contrar. Prin $r_{1,2}$ s-a notat distanţa dintre cele două nuclee (1) şi (2) iar θ este unghiul între cîmpul de inducţie $\vec{B}$ şi dreapta care uneşte nucleele. Rezultă deci următoarea descompunere a celor două nivele iniţiale ale nucleului (1), (fig.XI.22).

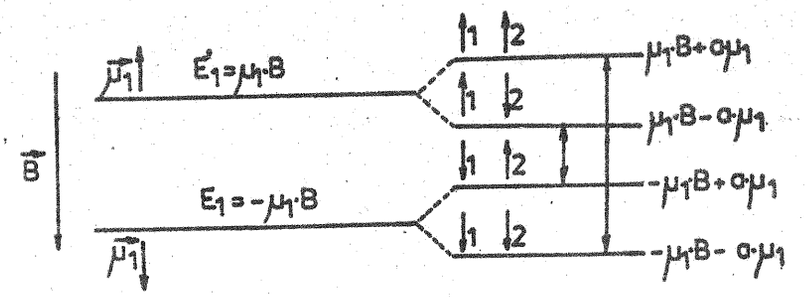


Fig.XI.22. Scindarea spin-spin a nivelelor de energie ale protonului şi tranziţiile posibile.

Pentru un dipol $\vec{\mu}_1$ de un sens dat, energia acestuia în cîmpul creat de dipolul $\vec{\mu}_2$ este pozitivă cînd $\vec{\mu}_1$ şi $\vec{\mu}_2$ sînt de acelaşi sens. Cînd are loc tranziţia de rezonanţă a nucleului (1), orientarea momentului $\vec{\mu}_2$ nu se schimbă. Deci pentru nucleul (1) vor fi posibile două tranziţii, în funcţie de orientarea momentului $\vec{\mu}_2$ menţionate pe figura XI.22. Energia corespunzătoare celor două tranziţii este:

$$h\nu = 2\mu_1 \cdot B \pm 2\mu_1 \cdot a \qquad \text{XI.36}$$

Urmează că în loc de un singur semnal al protonului (1), se obţin, în realitate, două semnale (fig.XI.23) echidistante faţă de poziţia semnalului fără structură fină. Cele două orientări ale momentului $\vec{\mu}_2$ fiind egal probabile, com-

ponentele semnalului au aceeşi intensitate. In mod analog semnalul protonului (2) va fi scindat de către primul proton în două semnale. Diferenţa de frecvenţă între cele două linii ale protonului (1) este egală cu diferenţa între liniile protonului (2). Această diferenţă exprimată în Hz, se numeşte constantă de cuplaj (A) şi este independentă de intensitatea cîmpului extern, respectiv de frecvenţa la care lucrează instalaţia.

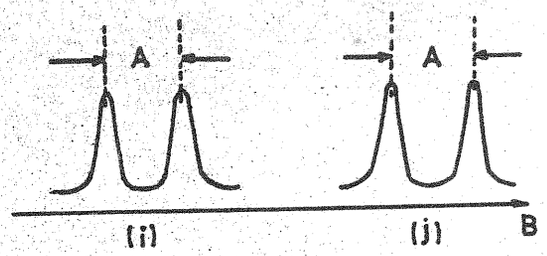


Fig.XI.23. Schindarea spin-spin în spectrul de rezonanţă protonică.

Dacă diferenţa de deplasare chimică între protonii cuplaţi (1) şi (2) este mică în raport cu constanta de cuplaj, cele două semnale ale fiecărui proton au intensităţi diferite (fig.XI.24); liniile exterioare sînt micşorate iar cele interioare sînt mărite.

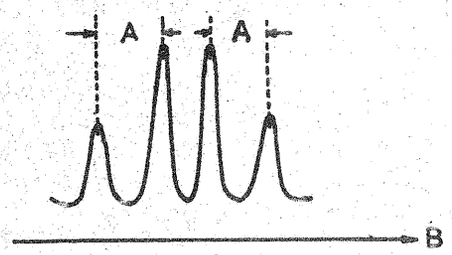


Fig.XI.24

In practică se întîlnesc adesea cazuri în care un proton este cuplat cu mai mulţi protoni, cu constante de cuplaj identice sau diferite. In asemenea cazuri spectrul are o structură mai complexă. In cele ce urmează vom examina unele spectre de rezonanţă protonică.

XI.5c. Rezultate experimentale

Spectrul de rezonanţă al nucleului N^{15} în amoniac

Numărul cuantic de spin al nucleului de azot (N^{15}) este 1/2. In cîmp magnetic, în absenţa interacţiunii cu protonii, aceste nuclee se pot găsi în stările de energie $\pm \mu_N B$ unde, prin μ_N s-a notat momentul magnetic al nucleului de azot. Momentele magnetice ale celor trei protoni echivalenţi pot fi orientate, faţă de direcţia cîmpului magnetic extern, în mai multe moduri (fig.XI.25a) şi ca urmare cele două nivele ale nucleului de azot se scindează în cîte patru componente cum rezultă din figura XI.25b.

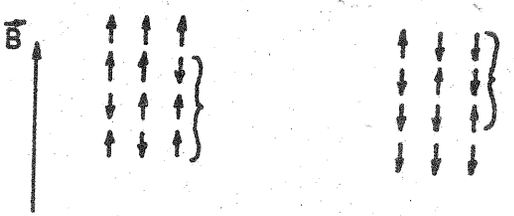


Fig.XI.25 a

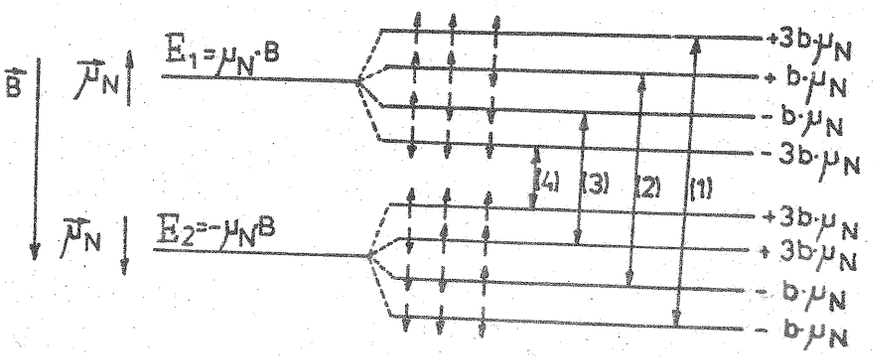


Fig. XI.25b

La cele patru tranziţii posibile, indicate pe figură, corespund energiile :

$$E_1 = 2\,\mu_N B + 6\,b\,\mu_N$$

$$E_2 = 2\,\mu_N B + 2\,b\,\mu_N$$

$$E_3 = 2\,\mu_N B - 2\,b\,\mu_N$$

$$E_4 = 2\,\mu_N B - 6\,b\,\mu_N$$

Semnalul de rezonanţă al nucleului de azot este deci un cvartet. Cele patru componente sînt echidistante iar distanţa energetică între componente este 4 b. Componentele centrale pot fi obţinute plecînd de la trei aranjamente posibile ale momentelor protonilor, egal probabile, în timp ce componentele laterale - plecînd doar de la o singură dispoziţie. Ca urmare, intensităţile celor două componente centrale sînt de trei ori mai mari decît cele ale componentelor laterale (fig.XI.26).

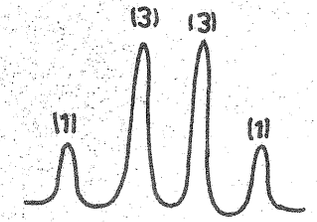


Fig.XI.26

Spectrul alcoolului etilic. Dacă se foloseşte o instalaţie de rezonanţă de înaltă rezoluţie, spectrul prezentat în fig. XI.20 este mai complex deoarece devin vizibile cuplajele momentelor protonilor din grupa CH_2 cu momentele protonilor grupei CH_3. Schema scindării nivelelor dintr-o grupă, ca urmare a diferitelor posibilităţi de orientare a momentelor protonilor din altă grupă, este prezentată în figura XI.27. Cifrele din paranteze indică posibilităţile de a obţine un anumit aranjament al momentelor protonilor şi deci raportul

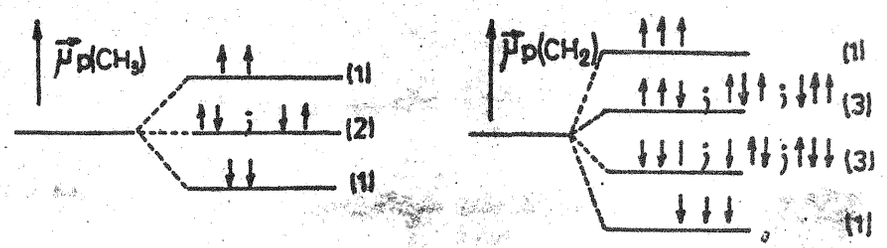


Fig.XI.27

intensităţilor componentelor de structură fină ale unui semnal. Acest lucru rezultă din figura XI.28 în care este prezentat spectrul de rezonanţă al etanolului.

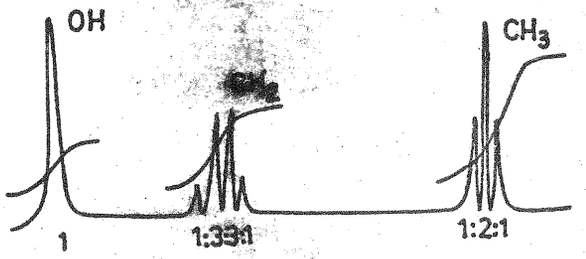


Fig.XI.28.Scindarea spin-spin în spectrul R M N al etanolului

Linia de rezonanţă a protonului din grupa oxidril(OH) ar trebui să se descompună într-un triplet din cauza protonilor grupării vecine CH_2. Acest lucru se observă numai dacă rezonanţa se obţine la un alcool etilic riguros anhidru.
Dacă această condiţie nu este îndeplinită, semnalul protonului din grupa OH nu este scindat de protonii grupei vecine CH_2. Această decuplare se explică prin schimbul extrem de rapid al protonului oxidrilic sub influenţa catalizatorilor H^+ sau OH^-, existenţi,practic,în orice probă de etanol. Ca urmare a acestui

schimb protonul din OH aparţine, pentru anumite perioade de timp, diferitelor molecule de etanol din probă şi el va fi influenţat de toate aranjamentele posibile ale spinilor grupei CH_2. Deoarece schimbul chimic este rapid, efectele magnetice ale tuturor aranjamentelor spinilor CH_2 sînt mediate observîndu-se o singură linie RMN.

In mod asemănător, la NH_3 anhidru, se observă la protoni un triplet format din linii de intensitate egală; dar dacă există urme de apă, va exista un schimb al protonilor cu cei ai apei şi se observă o singură linie.

Vom mai analiza încă un spectru simplu pentru a putea evidenţia unele aspecte privind aplicarea acestei metode la studiul structurii moleculei.

Spectrul RMN al compusului C_4H_7OCl prezintă trei grupe de linii, net separate (fig.XI.29). Structura spectrului precum

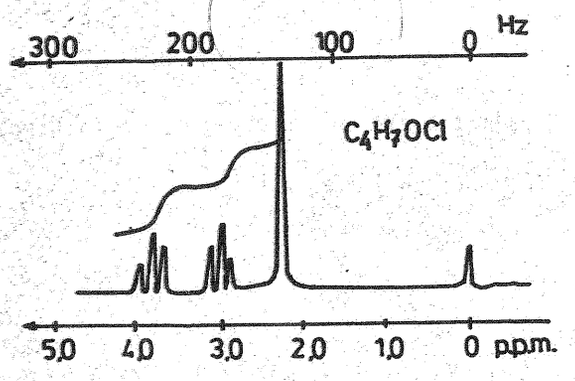


Fig.XI.29. Structura spectrului RMN şi spectrul integrat al compusului C_4H_7Cl.

şi spectrul integrat duce la concluzia că cei şapte protoni ai moleculei sînt repartizaţi în trei grupe ($>CH_2$, $>CH_2$ şi $-CH_3$) ceea ce implică faptul că unul din cei patru carboni nu este legat de protoni. Structura celor trei benzi permite să se

obţină informaţii asupra legăturilor între aceste grupe. Cei doi tripleţi corespund la grupările CH_2. Faptul că aceşti tripleţi au intervale egale între componente, este un indiciu că grupele CH_2 sînt legate între ele prin cuplaj puternic şi nu mai prezintă cuplaj cu vreo altă grupă în care să existe protoni. Grupei metil CH_3 îi corespunde un semnal fără structură, de unde concluzia că această grupă nu este direct cuplată cu alţi protoni din moleculă. Trebuie deci să ne imaginăm o configuraţie a moleculei care să conţină următoarele fragmente:
$-CH_2-$, $-CH_2-$, $-\overset{|}{C}-$, $-CH_3$, $-Cl$, $-O-$.

Caracterul ionic ridicat al protonilor din cele două grupe CH_2, implică prezenţa, în imediata lor vecinătate, a unor atomi electronegativi. Deci singura structură compatibilă cu informaţiile care decurg din spectru este următoarea:

$$Cl - CH_2 - CH_2 - (C = O) - CH_3$$

Analiza spectrelor obţinute prin rezonanţă protonică presupune determinarea exactă a deplasărilor chimice pentru toţi protonii, precum şi a constantelor de cuplaj. Deosebit de importantă este diferenţierea între multiplicitatea datorită cuplajelor spin-spin şi cea datorită doar diferenţelor de deplasare chimică. Această deosebire se poate face ţinînd seama de următorii factori:

a) intensităţile relative ale liniilor, datorită grupelor de protoni;

b) deplasările chimice depind de cîmpul de inducţie magnetică în timp ce constantele de cuplaj sînt independente de acestea;

c) deplasările chimice sînt, în general, sensibile la schimbarea solventului. In analiza spectrelor RMN este, de asemenea, impor-

tantă recunoaşterea protonilor echivalenţi. Protonii echivalenţi chimic se află într-un "enturaj" chimic identic deci au aceeaşi ecranare şi aceeaşi deplasare chimică. Protonii echivalenţi magnetic au aceeaşi ecranare şi aceleaşi constante de cuplaj.

Un rezultat experimental important este faptul că interacţiunea între nuclee magnetic echivalente, aparţinînd aceluiaşi grup, nu conduce la despicare.

XII. REZONANŢA PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (R P E)

Studiul absorbţiei energiei în domeniul microundelor, de către substanţele paramagnetice, situate în cîmp magnetic, formează obiectul spectrometriei de rezonanţă paramagnetică electronică (RPE) numită şi rezonanţă de spin electronic (RES). In ultimii ani spectrometria de rezonanţă electronică de spin s-a desvoltat foarte mult devenind una dintre cele mai utilizate metode de studiu a structurii substanţei.

XII.1. Spectrul de rezonanţă paramagnetică electronică de spin.

In prezenţa unui cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, un sistem atomic, caracterizat printr-un moment cinetic $\vec{j}$ şi un moment magnetic $\vec{\mu}_j$, se orientează în $2j + 1$ moduri ca urmare a interacţiunii momentului cu cîmpul. Energia de interacţiune este

$$E_B = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = \beta_B \cdot B\, g_j \cdot m_j \qquad \text{XII.1}$$

unde numărul cuantic magnetic m_j poate avea valorile

$$m_j = j,\ j-1 \ldots\ldots -j$$

Cele $2j + 1$ nivele de orientare magnetică (nivele Zeeman) sînt echidistante. Diferenţa de energie între două nivele vecine este

$$\Delta E_B = E_{m_j+1} - E_{m_j} = g_j \beta_B \cdot B \qquad \text{XII.2}$$

Cu ajutorul unui cîmp de microunde $\vec{B}_1$ se pot induce tranziţii între aceste nivele magnetice. Dacă cîmpul de microunde are o amplitudine $B_1 \ll B$, acţiunea lui poate fi tratată ca o perturbaţie dependentă, periodic, de timp şi cînd acest cîmp este perpendicular pe cîmpul $\vec{B}$, el provoacă tranziţiile care satisfac regula de selecţie $\Delta m_j = \pm 1$. Astfel cuanta de energie $h\nu_0$ a cîmpului de microunde, trebuie să fie egală cu diferenţa între cele două subnivele:

$$h\nu_0 = g_j \beta_B \cdot B \qquad \text{XII.3}$$

Relaţia XII.3 exprimă condiţia de apariţie a fenomenului de rezonanţă.

In cazul unui atom, în stare fundamentală, cu un singur electron în starea s, restul electronilor avînd spinii compensaţi şi în cazul moleculelor la care un singur electron are spin necompensat (radicali liberi), numărul cuantic de spin este 1/2. In cîmpul magnetic constant, pentru electron nu există decît două nivele de energie (fig.XII.1).

$$E_s = \beta_B g_s B m_s \qquad \text{XII.4}$$

unde $m_s = \pm 1/2$. Intre aceste două nivele sînt posibile tranziţii cu absorbţie sau emisie de energie. Dacă iniţial electronul se găseşte pe nivelul inferior, el trece pe nivelul superior absorbind o cuantă de energie de la cîmpul de microunde, egală cu diferenţa între cele două nivele. Fenomenul se numeşte rezonanţă paramagnetică electronică sau rezonanţă electronică de spin (RES).

In consideraţiile de mai sus nu s-a ţinut seama de o serie de interacţiuni (cu nucleul şi cu învelişul electronic)

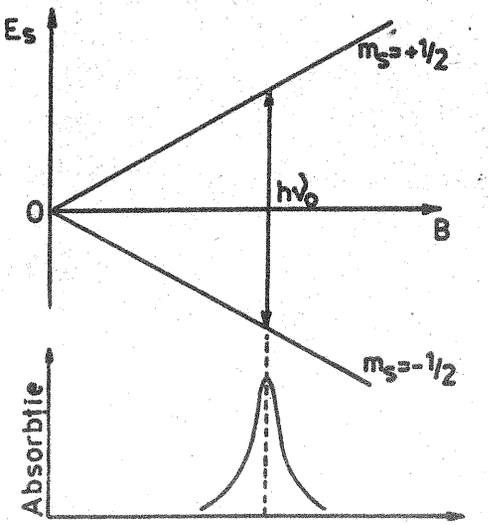


Fig.XII.1.

care, aşa cum se va vedea în cele ce urmează, duc la o structură complexă a nivelelor de orientare magnetică şi deci a liniei RES.

Dacă electronul se găseşte pe nivelul superior, ca urmare a interacţiunii cu cîmpul de înaltă frecvenţă, el va trece pe nivelul inferior, emiţînd o cuantă de energie egală cu cea absorbită.

XII.1.a. Parametrii spectrelor RES

Principalii parametri ai spectrelor RES sînt: factorul giromagnetic g_s, mărimea absorbţiei dată de aria de sub curba de absorbţie, forma liniei de rezonanţă, lărgimea liniei de rezonanţă şi scinderea liniilor.

Lărgimea liniei RES. Spectrul RES reprezintă curba de absorbţie a energiei de către substanţa paramagnetică, situată într-un cîmp magnetic şi supusă radiaţiei din domeniul microundelor, curbă trasată cel mai frecvent în funcţie de valoarea

cîmpului magnetic extern B . Teoretic, curba RES ar trebui să fie o linie verticală, ca urmare a rezonanţei la un cîmp magnetic fix. In realitate ea are o lărgime.Datorită interacţiunilor spin-spin şi spin-reţea, fenomenul de rezonanţă nu se manifestă la o anumită valoare B pentru toate sistemele ci pe un interval $(B_0 - \Delta B_0) \longrightarrow (B_0 + \Delta B_0)$. Ca urmare se obţine o curbă RES care poate avea forma gaussiană (fig.XII.2-G)sau lorentziană (fig.XII 2-L). Lărgimea liniilor RES este în strînsă legătură cu procesele de relaxare paramagnetică.Ea este determinată de timpul de viaţă al electronului cu spin necuplat, într-un anumit nivel de energie. La rîndul său, acest timp este determinat de interacţiunile spin-spin, interacţiunile spin-reţea şi interacţiunile de schimb. Interacţiunea de schimb este de natură electrostatică şi poate fi interpretată,în mecanica cuantică,ca o suprapunere a funcţiilor de undă orbitale a doi electroni. In general lărgimea liniei de absorbţie RES este de ordinul de mărime

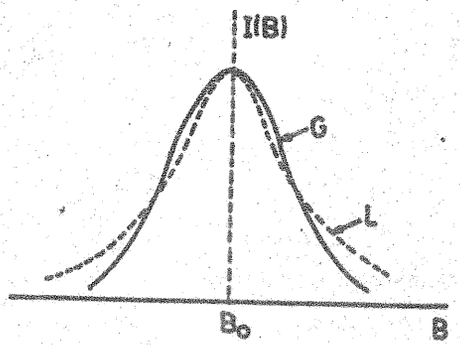


Fig.XII.2 .Forma semnalului RES(G-gaussiană;L-lorentziană)

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \qquad \text{XII.5}$$

T_1 şi T_2 fiind timpii de relaxare spin-spin şi respectiv spin-reţea.

In afara interacţiunilor menţionate mai sus, care con-

diţionează lărgimea liniei, există şi alte cauze care pot contribui la lărgimea liniei de rezonanţă cum ar fi: cuplajul hiperfin, fenomenul de saturaţie, interacţiunea spinilor cu cîmpul de înaltă frecvenţă, heterogenitatea reţelei cristaline, neuniformitatea cîmpului magnetic constant etc.

Factorul g_s dă indicaţii privind contribuţia momentului magnetic de spin şi a momentului magnetic orbital la momentul magnetic total al electronului. Astfel factorul g_s dă posibilitatea să se aprecieze gradul de localizare a electronului necompensat care provoacă absorbţia la rezonanţă. In cazul radicalilor liberi organici, de exemplu, ponderea momentului orbital fiind nulă, toate aceste substanţe prezintă pentru g_s valori foarte apropiate. Dacă se utilizează probe sub formă de soluţii diluate şi se folosesc aparate cu rezoluţie foarte bună, se pot face mici diferenţieri în valoarea lui g_s pentru diferiţi radicali organici, în funcţie de structura lor. In cazul substanţelor cristaline, factorul g_s poate da informaţii asupra simetriei cîmpurilor locale care acţionează asupra electronului cu spin necompensat.

Mărimea absorbţiei dintr-un spectru RES permite să se determine numărul electronilor necuplaţi ai eşantionului studiat, prin comparaţie cu absorbţia unei probe etalon care,de obicei, este radicalul liber difenilpicrilhidrazil (DPPH).

Lărgimea şi forma liniei depind de mărimea şi respectiv de natura interacţiunilor care au loc în substanţa studiată. Deci studiul acestor parametri pot da informaţii foarte importante asupra interacţiunilor din sistem.

Numărul de componente de structură hiperfină şi raportul intensităţilor lor dau informaţii asupra nucleelor atomice

care se găsesc în imediata apropiere a electronului cu spin necompensat. Structura hiperfină a spectrelor (RES) dau posibilitatea să se determine numărul cuantic de spin nuclear I, momentul magnetic nuclear $\vec{\mathcal{M}}_I$ al atomului din care face parte electronul cu spin necuplat, momentul electric de cvadrupol etc. Mărimea despicării hiperfine furnizează, dessemenea, informaţii asupra localizării electronului, asupra mediului în care se găseşte electronul sau asupra tipului de legătură din sistemul considerat.

XII.2. Metoda experimentală

Conform legii de distribuţie a lui Boltzmann, diferenţa de populaţie între două nivele de energie, la temperatura mediului ambiant, este foarte mică. Prin urmare numărul fotonilor absorbiţi de către electroni, de la cîmpul de microunde, este mică iar măsura sa prezintă dificultăţi. Pentru a mări energia absorbită se poate folosi o cantitate mai mare din substanţa studiată, dar mai indicate sînt alte căi care rezultă din legea lui Boltzmann şi anume; scăderea temperaturii probei de studiat şi expunerea acesteia la acţiunea unui cîmp magnetic intens.

După inducţia cîmpului magnetic static se distinge fenomenul RPE în cîmp magnetic slab şi în cîmp puternic. Din condiţia de rezonanţă (relaţia XII.3) rezultă că utilizarea cîmpurilor magnetice statice, intense, necesită pentru excitare cîmpuri magnetice de microunde. Generatorii de microunde care se folosesc curent în instalaţiile RPE funcţionează în benzile de frecvenţă 5,2 - 19 GH_z, 19-36 GH_z, 36-46 GH_z. Acestor frecvenţe le corespund cîmpuri magnetice statice de aproximativ 0,3,

0,9 şi 1,8 Tesla.

O instalaţie de RPE în cîmp intens trebuie să cuprindă următoarele părţi principale: un generator de frecvenţă ultraînaltă $\vec{B}_1$, un electromagnet pentru a crea cîmpul magnetic static $\vec{B}o$ şi un sistem pentru înregistrarea fenomenului de rezonanţă. Eşantionul de studiat se găseşte sub acţiunea simultană a cîmpului magnetic static şi a cîmpului de înaltă frecvenţă. In figura XII.3 prezentăm schema bloc a unei instalaţii RES. Cîmpul magnetic static se realizează cu ajutorul unui electromagnet (NS). Studiul radicalilor liberi în soluţie sau studiul

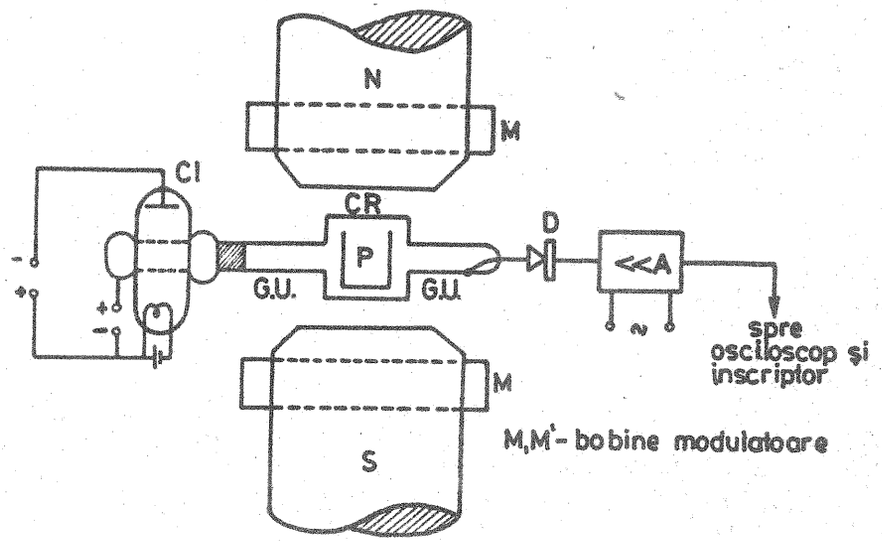


Fig.XII.3. Schema de principiu a unei instalaţii RES.

solidelor paramagnetice cere un cîmp foarte uniform; defectele de uniformitate nu pot fi mai mari de 10^{-7}T. Această uniformitate a cîmpului magnetic se poate obţine numai cu electromagneţi special fabricaţi, avînd poli de diametru mare.

Pentru ca în timpul înregistrării semnalului de absorbţie, variaţia cîmpului magnetic să nu deformeze curba înregistrată, este necesar să existe o bună stabilitate a cîmpului magnetic ($\sim 10^{-5}$).

Generatorii de microunde pentru frecvenţe mai mari ca 4000 MHz utilizează tuburi oscilatoare de tip clistron, magnetron, tub cu undă progresivă. In construcţia generatorilor întrebuinţaţi pentru spectrometre RPE se foloseşte frecvent clistronul reflex. Acesta poate fi alimentat cu o tensiune relativ scăzută, oscilaţiile pe care le produce pot fi uşor modulate în amplitudine şi frecvenţă şi funcţionează cu o singură cavitate rezonantă. Deoarece în RPE, stabilizarea puterii şi a frecvenţei clistronului este absolut necesară, în cele mai multe spectrometre se folosesc clistroane de putere relativ mică(30-50 mW).

Energia de microunde furnizată de oscilator este dirijată spre proba de studiat cu ajutorul ghidurilor de undă (GU). Acestea sînt formate din conducte tubulare, conductoare, ale căror dimensiuni geometrice sînt determinate de frecvenţa microundelor. Prin ghidul de undă, oscilaţia ajunge în cavitatea rezonantă în care se găseşte proba de studiat (P). Cavitatea rezonantă (CR) poate avea diferite forme constructive (cilindrică, paralelipipedică etc) şi poate fi adaptată pentru lucru la temperaturi scăzute. Cavitatea cu proba de studiat este situată în cîmpul magnetic uniform.

Proba de studiat, introdusă în cavitatea rezonantă, suferă o acţiune simultană a cîmpului magnetic de microunde şi a cîmpului magnetic static. Cele două cîmpuri magnetice care acţionează asupra probei sînt perpendiculare între ele. Prin

variaţia lentă a intensităţii cîmpului static în jurul valorii cerute de condiţia de rezonanţă, factorul de calitate şi frecvenţa de rezonanţă a cavităţii se modifică din cauza absorbţiei de energie în eşantion. Măsura variaţiei factorului de calitate sau a variaţiei frecvenţei de rezonanţă a cavităţii, furnizează informaţii asupra proprietăţilor magnetice ale probei studiate.

Inregistrarea semnalului RPE se face deobicei utilizînd metoda modulării cîmpului magnetic. Semnalul de rezonanţă modulat este un semnal alternativ care, după amplificare, este detectat şi înregistrat cu ajutorul înregistratoarelor automate.

In continuare vom prezenta cîteva date privind unul din spectrometrele RPE construite în ţara noastră (IFA - Bucureşti). Schema de principiu a acestui spectrometru este reprezentată în figura XII.4. Cîmpul de microunde se obţine cu o punte de microunde (dublu T) notată în figură cu M. Controlul automat al frecvenţei (CAF) se realizează cu un oscilator cu cuarţ, de radiofrecvenţă, cu ajutorul căruia se obţine o stabilitate a frecvenţei clistronului (Cl) de $\pm 2.10^{-6}$. Cîmpul static se obţine cu un electromagnet (NS) care are un diametru al polilor de 14o mm şi un intrefier de 18 mm. Curentul este stabilizat pînă la 2.10^{-5}A. Baleiajul se poate regla între 4.10^{-4} - 4.10^{-1}T. Pentru modulare se foloseşte fie un semnal de frecvenţă ν =171 KHz, fie un semnal de frecvenţă ν = 43o Hz. Modulaţia maximă este $1,8.10^{-3}$T respectiv de 4.10^{-3}T. Sensibilitatea spectrometrului RES tip IFA, la care ne referim, este de $3-4.10^{11}$. ΔB spini la o constantă de timp de 10s şi rezoluţia este de 2.10^{-5}.

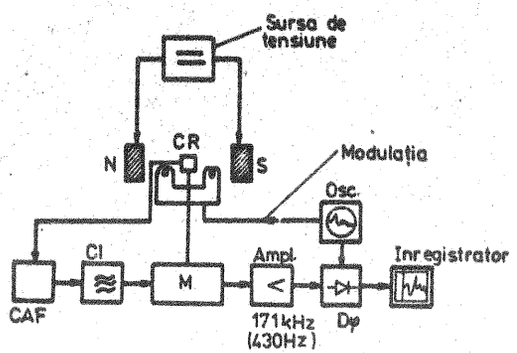


Fig.XII.4.Schema de principiu a unui spectrometru RPE, tip I.F.A.

XII.3.Spectre RES ale unor radicali liberi

Radicalii liberi sînt molecule sau fragmente de molecule care sînt caracterizate prin prezența unuia sau mai multor electroni cu spini necompensați, pe orbite moleculare, sau pe orbite atomice,exterioare. Acești electroni cu spini necompensați determină activitatea chimică deosebită a acestor radicali liberi și fac posibil studiul lor prin metode fizice, în special magnetice.Metoda RPE dă posibilitatea să se facă un studiu dinamic al radicalilor liberi precum și a proceselor la care ei participă.

Cercetările radicalilor liberi prin metoda RPE au scos în evidență, în spectrele de rezonanță, o serie de particularități între care amintim:

1.Factorul giromagnetic g_s are o valoare foarte apropiată de valoarea care corespunde electronului liber.

2.Prezența unei structuri hiperfine caracteristice, care permite, în multe cazuri, să se identifice radicalii liberi.

3.Structura fină, în general, lipsește.

4.Lărgimea liniei este aproape totdeauna mică.

Valoarea factorului g_s, aproape egală cu cea a electronului liber, arată că în radicalii liberi interacțiunea spin-orbită este foarte slabă și că electronii cu spin necompensat au un grad mare de localizare.

In general factorul g_s nu permite să se identifice tipul radicalului liber. Totuși unele măsuri foarte precise, făcute prin RES, au pus în evidență dependența factorului g_s de structură, într-o serie de substanțe organice.

Fiecare radical liber are o structură hiperfină caracteristică, determinată de numărul de nuclee cuprinse în orbita electronului cu spin necompensat și de gradul de localizare a electronului în raport cu fiecare din aceste nuclee. Datorită acestui fapt, structura hiperfină a spectrelor RES permite să se identifice, în multe cazuri, radicalul liber studiat.

Lărgimea liniei fiind mică, permite determinări precise de concentrație a radicalilor liberi și deasemenea permite să se separe efectele diferiților radicali prezenți simultan în substanța de studiat. Există și cazuri în care spectrele RES sînt oarecum denaturate de interacțiunile de schimb. In aceste cazuri se iau măsuri de precauție, diluînd de exemplu, probele de studiat într-un mediu diamagnetic.

Dacă ținem seama de interacțiunea spin electronic - spin nuclear, energia totală a electronului într-un cîmp magnetic de inducție $\vec{B}$, extern, este:

$$E_s = -\vec{\mu}_s.\vec{B} + \sum_i A_i \vec{I}_i.\vec{S} \qquad \text{XII.6}$$

unde A_i sînt constante de structură hiperfină sau constante de cuplaj. Primul termen reprezintă energia de interacțiune a momentului de spin electronic cu cîmpul magnetic iar al doilea

este o sumă de termeni de interacţiune hiperfină cu momentele nucleare.

Cînd orbita electronului paramagnetic cuprinde un singur nucleu cu număr cuantic de spin $I \neq 0$, fiecare nivel Zeeman se scindează în $2I+1$ subnivele corespunzătoare celor $2I + 1$ valori ale numărului cuantic magnetic m_I ($m_I = I, I-1, I-2, \ldots -I$). Liniile de structură hiperfină au aceeaşi intensitate şi sînt echidistante.

In figura XII.5 prezentăm schiţa cuplajului hiperfin în cazul unui radical paramagnetic care are numărul cuantic de spin electronic $s = 1/2$ iar nucleul, care determină structura hiperfină, are numărul cuantic de spin nuclear $I = 3/2$. La o valoare determinată ν_0 a frecvenţei cîmpului de microunde, corespund $2I + 1$ valori discrete ale cîmpului magnetic static, situate simetric şi la intervale egale, în raport cu valoarea lui $\vec{B}$, dată de condiţia de rezonanţă. Ca urmare, în locul unei singure linii de rezonanţă, spectrul va conţine patru linii echidistante şi egale ca intensitate.

Dacă electronul cuprinde în orbita sa n nuclee identice, se obţine un spectru conţinînd $(2nI + 1)$ linii echidistante, cu intensităţi mai mari la centrul spectrului şi mai mici spre extremităţi. Ca exemplu considerăm cazul a două nuclee de hidrogen ($I = 1/2$). Ca urmare a interacţiunii electronului cu unul din nuclee se obţine o scindare a liniei RES în două componente de intensitate egală iar ca urmare a interacţiunii cu celălalt nucleu de hidrogen, fiecare linie este scindată încă în două. Deci în total se obţin, teoretic,

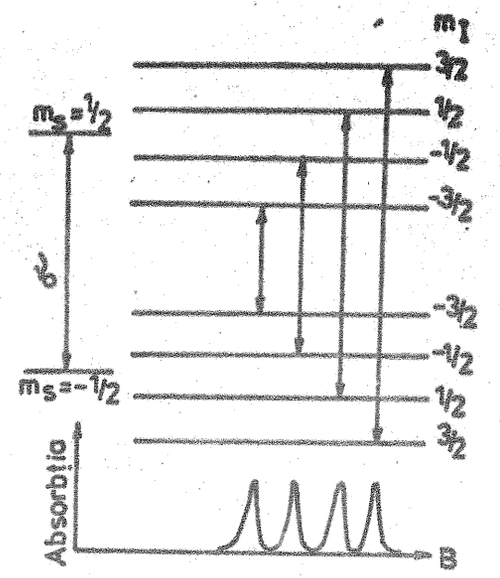


Fig.XII.5.

patru linii. Densitatea numărului de electroni, pentru fiecare din aceste nuclee, fiind aceeaşi, intervalele între componentele hiperfine, datorită acestor nuclee, sînt egale şi ca urmare două din cele patru linii care rezultă din interacţiunea cu cele două nuclee se suprapun pentru a da o singură linie în centrul spectrului, cu o intensitate dublă în raport cu celelalte două linii. Deci spectrul va cuprinde trei linii iar raportul intensităţilor relative ale liniilor este de 1:2:1.(fig.XII.6).

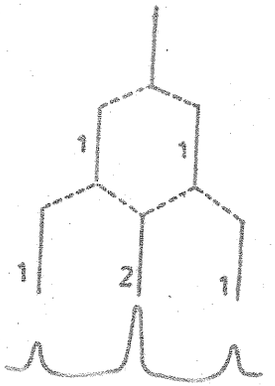


Fig.XII.6

O substanţă frecvent utilizată în măsurătorile RES, este radicalul liber, stabil, difenilpicrilhidrazil (DPPH). El se foloseşte de obicei ca etalon stabil în studiile

de rezonanţă electronică de spin. Structura hiperfină a spectrului RES a DPPH (fig.XII.7) în soluţie, cuprindecinci linii echidistante a căror intensitate este în raportul 1:2:3:2:1; (fig. XII.8a). Distanţa între două componente vecine este aproximativ 10^{-3}T. Structura spectrului este o dovadă că electronul paramagnetic cuprinde în orbita sa, cu o probabilitate egală, cele două nuclee centrale de azot. Ca urmare a interacţiunii cu un nucleu de azot (I=1), linia RES se scindează în trei componente de structură hiperfină, iar ca urmare a interacţiunii cu al doilea nucleu de azot, fiecare din aceste linii se vor scinda, la rîndul lor, în trei componente.

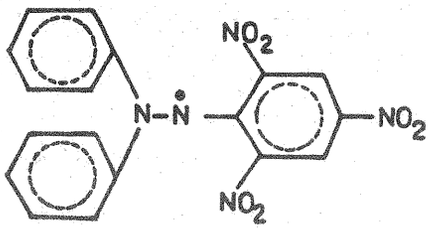


Fig.XII.7.Formula structurală a radicalului liber DPPH.

Deoarece distanţa între liniile datorite celor două nuclee este aceeaşi, unele componente se suprapun(Fig.XII.8b). Pentru a rezulta mai clar nivelele şi deci liniile care se suprapun, acestea sînt reprezentate separat, dar foarte apropiate între ele. Să interpretăm această scindare hiperfină a radicalului DPPH. La valori mari ale cîmpului magnetic, cînd energia de interacţiune hiperfină (termenul al doilea din relaţia XII.6) poate fi considerată o perturbaţie faţă de energia de interacţiune cu cîmpul magnetic (primul termen din relaţia XII.6) produsele scalare ale vectorilor $\vec{S}$ şi $\vec{I}_i$ se pot aproxima prin componentele pe direcţia cîmpului magnetic. In aceste condiţii energia se scrie sub forma:

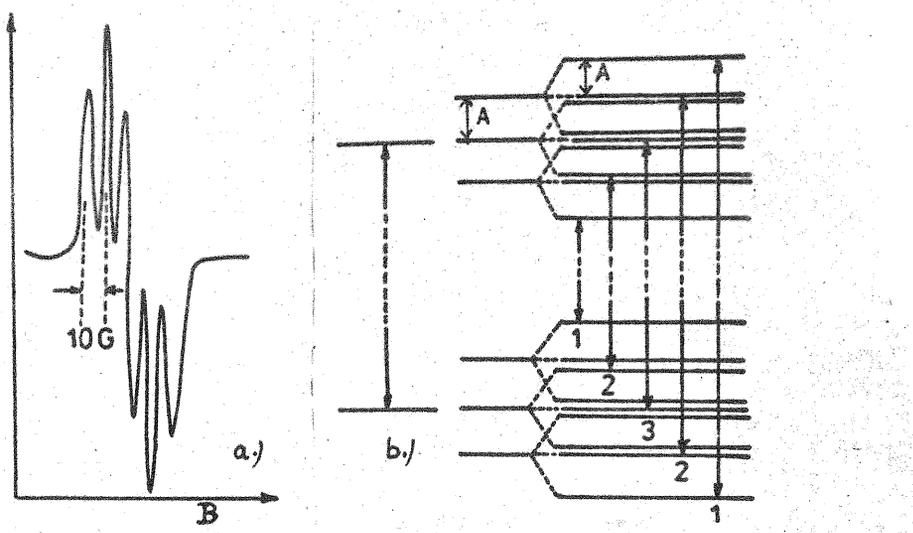


Fig.XII.8 .Structura hiperfină a spectrului RES al radicalului liber DPPH.

$$E_S = g_s \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_s + \sum_i A_i m_{I_i} \cdot m_s \qquad \text{XII.7}$$

La tranziţia între două nivele care diferă prin proiecţiile momentului de spin electronic, corespunde energia

$$\Delta E_s = g_s \mu_B B + \sum_i A_i \cdot m_{I_i} \qquad \text{XII 8}$$

Presupunem că interacţiunea hiperfină în raport cu cele două nuclee de $^{14}N(I=1)$, echivalente în moleculă, introduc o constantă de cuplaj A, unică. Avînd în vedere cele trei posibilităţi de orientare ale fiecărui nucleu (m_I=0, ± 1) şi combinaţiile posibile între proiecţiile respective (tabel XII.1), se obţin energiile menţionate în tabelul XII.2 unde este precizat şi numărul de tranziţii cărora le corespunde aceeaşi energie. Intensitatea liniei este proporţională cu numărul de tranziţii care o produc, deci cele cinci linii ale spectrului vor avea

Tabelul XII.1

m_{I_1}	1	0	-1		
m_{I_2}	1	0	-1		
m_I	2	1	0	-1	-2
		1	0	-1	
			0		

intensităţile în raportul 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

In mod analog se pot analiza şi spectrele RES obţinute pentru substanţe cu mai mulţi atomi echivalenţi de azot cum ar fi cazul ionului $S_4N_4^-$ al cărui spetru RES este prezentat în figura XII.9.

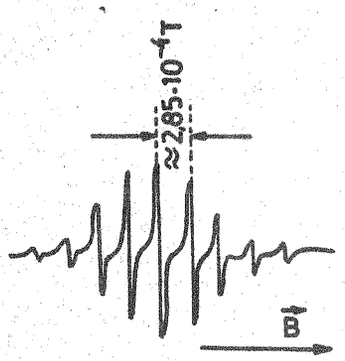


Fig.XII.9 Structura hiperfină a spectrului RES al ionului $S_4N_4^-$

Tabelul XII.2

Număr de tranziţii	Energia
1	$g_s/\mu_B B + 2A$
2	$g_s/\mu_B B + A$
3	$g_s/\mu_B B$
2	$g_s/\mu_B B - A$
1	$g_s/\mu_B B - 2A$

Frecvent se întîlnesc situaţii în care electronul impar interacţionează cu mai mulţi protoni, de obicei cu mai multe grupe de protoni echivalenţi. Analiza numărului de linii pe care le prezintă structura hiperfină a liniilor RES, în funcţie de numărul de protoni caracterizaţi prin constante de interacţiune hiperfină egale şi a intensităţii relative a acestor linii,

conduce la rezultatele cuprinse în tabelul XII.3.

Tabelul XXI.3

Număr de protoni echivalenţi	Numărul de linii	Intensitatea relativă
1	2	1 : 1
2	3	1 : 2 : 1
3	4	1 : 3 : 3 : 1
4	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	1 : 5: 10: 10:5:1

In cazul în care electronul cuprinde,în orbita sa, n nuclee diferite ($I_1 \neq I_2 \neq I_3$ ... etc.) dar au constante de cuplaj identice, se obţine un număr de $(2I_1+1).(2I_2+1).(2I_3+1)...$ linii echidistante dar cu intensităţi diferite, în funcţie de natura nucleelor respective.Există situaţii în care electronul paramagnetic cuprinde,în orbita sa, mai multe nuclee cu spin nuclear diferit şi cu constante de cuplaj diferite, ceea ce face ca spectrul RES să fie extrem de complex.

In general structura hiperfină a aspectelor RES a radicalilor liberi, depinde de structura fiecărui radical ceea ce permite, în frecvente cazuri, să se identifice radicalul studiat. Analiza spectrelor RES cu o structură hiperfină complicată se poate face cu ajutorul maşinilor electronice de calcul.

Studiul structurii hiperfine a spectrelor RES pentru ionii paramagnetici permite determinarea valorii momentului magnetic nuclear, a numărului cuantic de spin nuclear şi uneori chiar valoarea constantei de cuadrupol electric nuclear.

XIII. METODA DE REZONANTA ELECTRICA

XIII.1. Aspecte teoretice

Structura spectrelor emise de unele molecule dipolare, în prezenţa unui cîmp electric extern, se poate explica numai dacă se ţine seama de interacţiunile interne nuclear-moleculare care perturbă fiecare nivel molecular (v,j). Mai frecvent se utilizează două cazuri; cazul cîmpului "slab" pentru care:

$$eqQ \gg p^2\mathcal{E}^2/h\,B_v \qquad \text{XIII.1}$$

şi cazul cîmpului "intens" pentru care:

$$p^2\mathcal{E}^2/h\,B_v \gg eqQ \qquad \text{XIII.1 a}$$

Prin B_v s-a notat constanta de rotaţie care intervine în energia de rotaţie:

$$E_{rot} = \frac{M^2}{2J}\, j\,(j+1) = h\,B_v j(j+1)$$

Cazul cel mai comun studiat în condiţiile cîmpului slab este acela în care interacţiunea electrică de cuadrupol este interacţiunea predominantă iar interacţiunea cu cîmpul extern este mică.

Dacă considerăm că nucleul (1) prezintă un moment de cuadrupol diferit de zero iar nucleul (2) are spinul 1/2, energia totală de interacţiune este:

$$E_{F_1,\,F} = \frac{-e\,q_1Q_1}{(2j-1)(2j+3)(2I_1-1)2I_1}\left[\frac{3}{4}C(C+1) - I_1(I_1+1)j(j+1)\right] +$$

$$+ \frac{A_1C}{2} \pm A_2\frac{K'_1}{4F_1(F_1+1)}\left(F_1+\frac{1}{2}\mp\frac{1}{2}\right) +$$

$$+ \frac{g_{I_1}\,g_{I_2}\,\mu_B^2}{2r^3(2j+3)(2j-1)}\left[\frac{3\,CK'_1}{2F_1(F_1+1)} - \frac{j(j+1)K''_1}{F_1(F_1+1)}\right]K_1 +$$

$$- \lambda^2\frac{\hbar^2}{2J}\cdot\frac{\left[3(m_F^2+\frac{1}{4}) - F_1(F_1+1) \pm 6\,m_F^2/(2F_1+1)\right]\cdot\left[3K'_1(K'_1-1) - 4F_1(F_1+1)j(j+1)\right]}{2j(j+1)(2j-1)(2j+3)\;2\,F_1(F_1+1)(2F_1-1)(2F_1+3)} \qquad \text{XIII.2}$$

în care m_F este numărul cuantic magnetic care cuantifică orientările momentului unghiular total şi ia valorile

$$m_F = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots\ldots \pm F$$

Deci interacţiunea momentului de dipol electric cu cîmpul extern determină scindarea fiecărui nivel F în F+1 subnivele cu diferite energii. Celelalte mărimi din relaţia XIII.2. au semnificaţia precizată în paragrafele precedente.

In figura XIII.1 prezentăm diagrama nivelelor de energie pentru $Rb^{87}F$ în cazul cîmpului electric de intensitate mică. Nivelele de energie au fost calculate cu ecuaţia XIII.2.Datorită diferenţelor mari între mărimea diferitelor interacţiuni, diagrama nu este desenată la scară. In aceste molecule, e q Q pentru ^{87}Rb este negativ iar A_2, care se referă la ^{19}F, este pozitiv. Celelalte interacţiuni interne sînt considerate zero.

In cazul cîmpului electric puternic, devine predominantă interacţiunea de dipol electric cu cîmpul extern $\vec{\mathcal{E}}$. Energia de interacţiune este dată de relaţia:

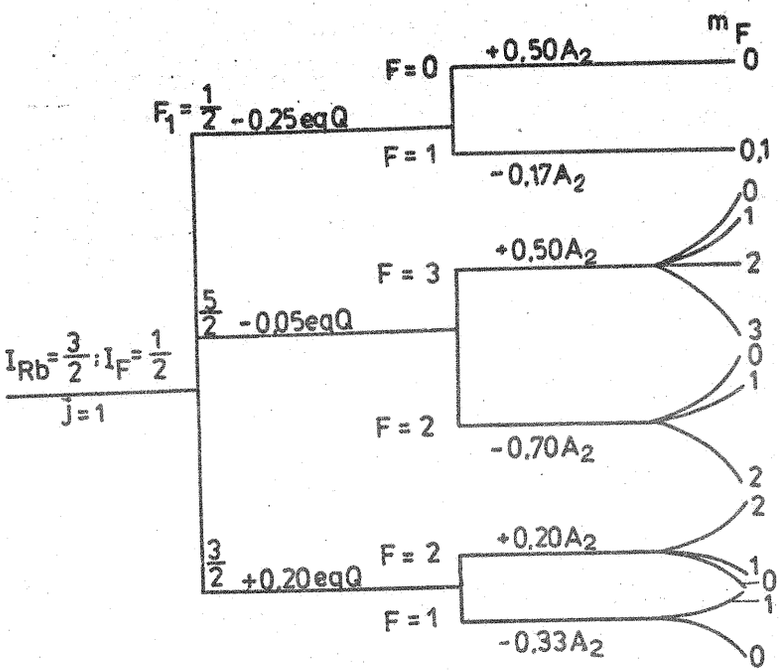


Fig.XIII.1.Diagrama nivelelor de energie pentru $Rb^{87}F$ în cîmp electric slab şi în starea de rotaţie j = 1.

$$E = \lambda p \mathcal{E}\left[\frac{j(j+1)-3m_j^2}{(j+1)(2j-1)(2j+3)j}\right] - \sum_{i=1}^{2} eq_i Q_i \frac{\left[3m_j^2-j(j+1)\right]\left[3m_I^2-I_i(I_i+1)\right]}{4I_i(2I_i-1)(2j-1)(2j+3)}$$

$$+ \sum_{i=1}^{2} A_i m_{I_i} m_j + \frac{2g_{I_1}g_{I_2}\mu_B^2}{r^3(2j-1)(2j+3)} m_{I_1} m_{I_2}\left[3m_j^2-j(j+1)\right] \qquad \text{XIII.3}$$

Această relaţie este aplicabilă dacă $|m_j| \neq 1$ sau dacă $|m_j| = 1$ şi $|m_j+m_{I_i}| = I_i$ sau $I_i + 1$. In figura XIII.2 sînt prezentate nivelele de energie ale moleculei de $K^{39}F$ în starea j = 1, în funcţie de intensitatea cîmpului electric. Energia lor poate fi calculată, în cazurile limită ale cîmpurilor slabe sau intense,

cu ajutorul relaţiilor XIII.2 şi XIII.3. In ordonată este trecută mărimea $Y = -\frac{20\,E}{eqQ}$ iar în abscisă $X = \frac{-20(p\mathcal{E})^2}{eqQh^2/2J}$. In calculul nivelelor s-a ţinut seama numai de interacţiunea de cuadrupol electric ($eqQ\,K^{39} < 0$). Tranziţiile care se observă în cîmp electric intens sînt indicate prin săgeţi numerotate.

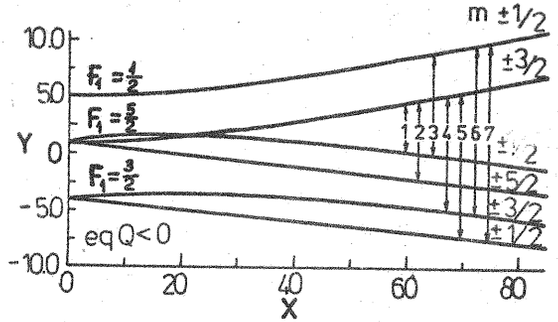


Fig.XIII.2. Diagrama nivelelor de energie pentru starea j=1 a $K^{39}F$ în funcţie de cîmpul electric

Atît în cîmpul electric slab cît şi a cîmpului electric puternic, tranziţiile dintre diferite nivele de energie sînt induse de un cîmp electric oscilant de intensitate $\mathcal{E}_1 \cos\omega t$.

XIII.2. Metoda de rezonanţă electrică în fascicul molecular.

Metoda de rezonanţă magnetică în fascicul molecular a fost adaptată de elevii lui Rabi pentru studiul tranziţiilor de rezonanţă herţiană de natură dipolară electrică. In acest sens cîmpurile magnetice din dipozitivul lui Rabi au fost înlocuite prin cîmpuri electrice corespunzătoare (două cîmpuri neuniforme şi un cîmp uniform) iar pentru a provoca tranziţiile de rezonanţă electrică s-a folosit un cîmp electric de înaltă frecvenţă. In figura XIII.3 prezentăm principiul metodei de rezonanţă electrică în fascicul molecular care, formal, este analog cu cel discutat la metoda de rezonanţă magnetică a lui Rabi.

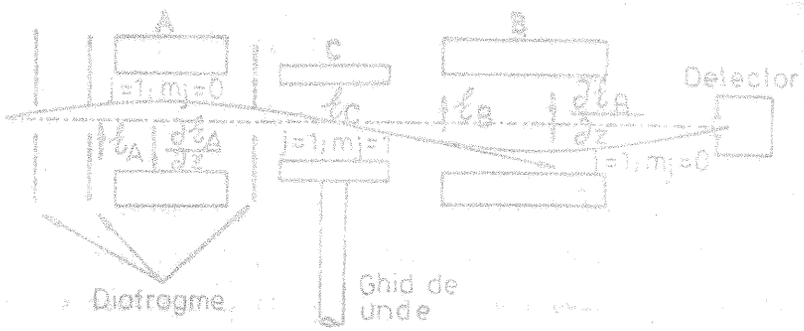


Fig.XIII.3.Schema de principiu a metodei de rezonanţă electrică în fascicul molecular.

Cîmpurile neomogene $\mathcal{E}_A$ şi $\mathcal{E}_B$ se obţin cu electrozi astfel construiţi încît să asigure un gradient al cîmpului mare. Un model de electrod care să furnizeze cîmpul electric dorit este prezentat în figura XIII.4. Cîmpul de deflecţie este asigurat de cei doi electrozi cilindrici C şi C', care pot fi construiţi din duraluminiu şi izolaţi între ei prin suporţi izolatori. Intre aceşti cilindri se aplică o diferenţă de potenţial de ordinul zecilor de KV iar cîmpul electric, creat între electrozi, deviază fasciculul molecular care străbate cîmpul neomogen. Cîmpurile neomogene $\mathcal{E}_A$ şi $\mathcal{E}_B$ au acelaşi sens dar gradienţi de sens contrar.

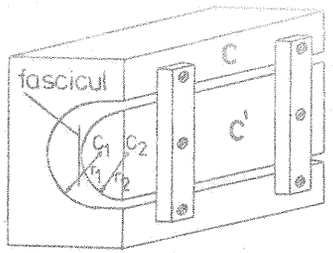


Fig.XIII.4.Model de electrod pentru obţinerea unui cîmp electric neomogen.

Cîmpul electric uniform poate fi obţinut cu ajutorul

unui condensator plan iar cîmpul de microunde, cu ajutorul unui ghid de unde, Focalizarea fasciculului se realizează cu ajutorul cîmpurilor constante neomogene $\mathcal{E}_A$ şi $\mathcal{E}_B$ care deviază particulele din fascicul în sensuri opuse iar tranziţiile au loc sub acţiunea cîmpului alternativ de microunde care se aplică peste cîmpul omogen constant $\mathcal{E}_C$.

In figura XIII.5 prezentăm o schiţă sumară a unui dispozitiv de rezonanţă electrică în fascicul molecular, în care, pentru a se vedea clar traiectoria fasciculului, figurează doar parţial electrozii care creează cîmpurile electrice.

Incă în anii 1947-1948 elevii lui Rabi, Hughes şi Trischka, au utilizat această metodă pentru studiul tranziţiilor între subnivelele Stark ale nivelelor de rotaţie j ale moleculelor biatomice care posedă un moment electric permanent.

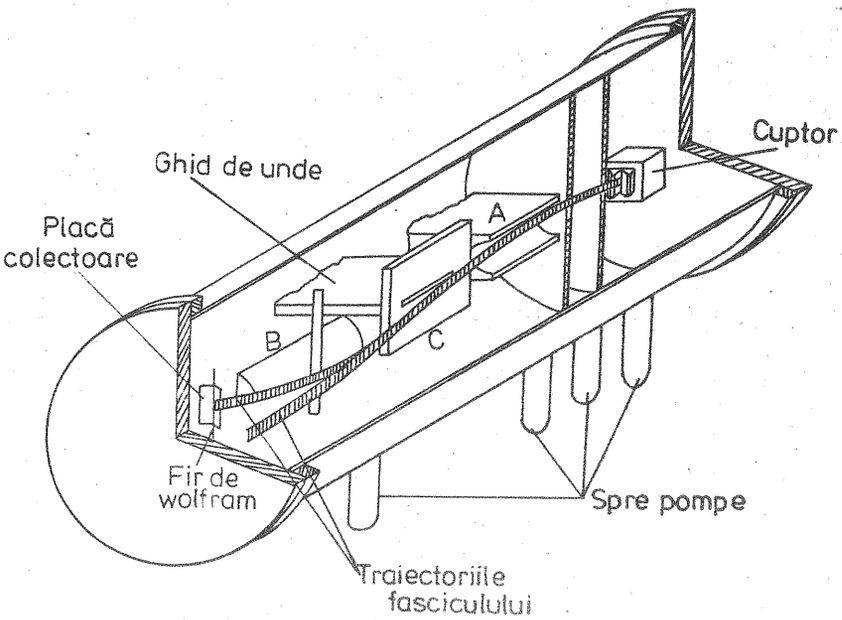


Fig.XIII.5. Secţiune printr-un dispozitiv de rezonanţă electrică în fascicul molecular.

Primele molecule examinate prin această metodă sînt cele de fluoruri alcaline KF, CsF, RbF. Metoda permite să se studieze structura hiperfină a nivelelor de rotaţie.Momentele electrice ale acestor molecule sînt mari iar deviaţiile suferite de fasciculele moleculare în cîmpurile electrice neuniforme $\mathcal{C}_A$ şi $\mathcal{C}_B$ sînt destul de mari pentru a permite ca, cu ajutorul unor diafragme potrivite, să se selecteze numai molecule care se găsesc în stări de rotaţie j determinate. Se pot astfel izola molecule într-o anumită stare de rotaţie j şi studia rezonanţele între subnivelele Stark ale acestei stări, lucru ce nu se poate realiza cu metoda de rezonanţă magnetică.Măsurînd frecvenţele de rezonanţă în cîmpul electric uniform de o anumită intensitate, se poate calcula momentul electric efectiv al moleculei în diverse stări de rotaţie j.

Tot datorită deviaţiilor mari ale moleculelor, care se pot obţine cu cîmpuri electrice neomogene, se pot izola molecule care se află într-o anumită stare de energie şi se poate obţine o emisie forţată a unei radiaţii pure(monocromatice).

Ideia producerii unei distribuţii, care nu se supune statisticii lui Boltzmann, pe nivele cuantice a unui sistem de atomi, a fost emisă de Kastler în 1950. In 1954, Basov şi Prohorov şi independent de ei, Gordon , Zeiger şi Townes, au realizat un amplificator şi oscilator de microunde pentru o frecvenţă de 23.870 MHz, utilizînd un fascicul de molecule de amoniac. Dispozitivele realizate au utilizat tranziţia naturală a moleculei de amoniac. Acestor instalaţii li s-a dat denumirea de "maser".

Prin metoda de rezonanţă electrică în fascicul molecular au fost studiate două tipuri de tranziţii:

1.Tranziţii în domeniul microundelor care implică o schim-

bare în energia de rotaţie ($\Delta j = \pm 1$). In cazul acestor tranziţii principala schimbare de energie este cea asociată energiei de rotaţie a moleculei.

2.Tranziţii în domeniul radiofrecvenţelor care nu implică schimbare în energia de rotaţie ($\Delta j = 0$). In acest caz au loc schimbări numai în energia de interacţiune internă nuclear - moleculară sau în energia de interacţiune cu cîmpul electric extern.

Observarea unei tranziţii nu este asigurată numai de regulele de selecţie pentru numerele cuantice care intră în expresiile energiei (XIII.2) ci trebuie ca, prin tranziţie, să se schimbe momentul de dipol electric efectiv al moleculei. Înţelegem prin moment de dipol electric efectiv pentru deflecţia fasciculului molecular în cîmp electric neomogen, mărimea

$$p_e = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} \qquad \text{XIII.4}$$

E fiind energia moleculei care este funcţie de cîmpul $\vec{\mathcal{E}}$ în care este plasată . Momentul de dipol electric efectiv este funcţie de j şi m_j.Această condiţie este în general satisfăcută într-o tranziţie în microunde pentru care are loc o schimbare în stările de rotaţie.Pentru o tranziţie în radiofrecvenţă nu există vreo schimbare în starea de rotaţie şi de aceea va avea loc o schimbare a momentului electric de dipol efectiv numai dacă cele două stări implicate în tranziţie corespund la valori diferite ale lui $|m_j|$, în condiţiile cîmpului puternic.

XIII.3.Determinarea unor constante moleculare din spectrele de rezonanţă electrică

Din spectrele de rezonanţă electrică şi în special din

cele obținute prin tranziții între diferite stări de rotație, s-au determinat, cu mare precizie, anumite mărimi ale moleculelor biatomice polare. Într-o măsură mai mică se folosesc în acest scop și frecvențele tranzițiilor ce au loc în cadrul unei singure stări de rotație. Se determină cu foarte mare precizie constantele de rotație, constante de rotație - vibrație, momente de dipol electric, momente de cuadrupol, raportul maselor unor perechi de izotopi, la fel de precis ca în spectrometria de masă, precum și alte mărimi caracteristice moleculelor.

Momentul electric de dipol $\vec{p}$ a unei molecule poate fi determinat prin observarea schimbării frecvenței unei tranziții datorită unui cîmp electric static cunoscut. Dacă cîmpul electric are intensitate mică ($\lambda \ll 1$) energia de interacțiune cu cîmpul este proporțională cu $\mathcal{E}^2$ și este dată de relația VII.11 dacă nu ținem seama de interacțiunile interne nuclear-moleculare sau de relațiile XIII.2 și XIII.3 dacă ținem seama de acestea. Din spectrele de rezonanță se determină cantitatea

$$\lambda p \mathcal{E} = \frac{p^2 \mathcal{E}^2}{h^2/2J} \approx p^2 J \mathcal{E}^2$$

și dacă se cunoaște momentul de inerție J al moleculei, se poate calcula momentul de dipol electric. Dacă nu se cunoaște J atunci măsurarea deplasărilor Stark la cîmpuri joase determină numai cantitatea $p^2 J$ care este coeficientul lui $\mathcal{E}^2$. O măsurătoare la cîmpuri înalte, pentru care termenul $\mathcal{E}^4$ este apreciabil, permite determinarea mărimii $p^4 J^3$ care este coeficientul lui $\mathcal{E}^4$ și de aici pot fi calculate mărimile p și J. S-au folosit, de exemplu, cîmpuri electrice de peste 3.10^4 V/m care conduc la deplasări ale liniilor, de

ordinul 100 MHz și s-au obținut valori ale lui p și J cu precizie de 5-10%. In tabelul XIII.1 prezentăm momentele de dipol electric determinate prin metoda rezonanței electrice pentru moleculele de halogenuri - alcaline în starea de vibrație v = 0, exprimate în Debye.

Tabelul XIII.1

	F	Cl	Br	I
Li	6,6 ± 0,3	5,9 ± 1,3	6,19 ± 0,15	6,64 ± 0,20
Na	-	8,5 ± 0,2	-	-
K	7,33 ± 0,24	10,48 ± 0,05	10,41 ± 0,05	11,5
Rb	8,8 ± 0,1	-	-	-
Cs	7,88 ± 0,17	10,5 ± 0,25	-	12,1

Interacțiunile interne nuclear-moleculare care includ mai ales interacțiunile electrice de cuadrupol și interacțiunile magnetice spin-rotație, au fost măsurate pentru multe molecule de tip halogenuri alcaline, prin metoda de rezonanță electrică în fascicul molecular. Principalul avantaj al metodei de rezonanță electrică, în comparație cu metodele de rezonanță magnetică, este acela că poate fi selectată o singură stare de rotație; se poate obține deci spectre de rezonanță pentru o singură stare de rotație în timp ce spectrele de rezonanță magnetică corespund suprapunerii mai multor stări de rotație.

Constantele de interacțiune internă se obțin de obicei, din spectrele în cîmp slab. Uneori au fost folosite, în acest scop, spectrele la cîmpuri puternice, iar constantele obținute din ambele spectre corespund. Atît tranzițiile pe frecvențe în microunde, care implică o schimbare în energia de rotație

($\Delta j = \pm 1$), cît şi tranziţiile în radiofrecvenţă care nu implică o astfel de schimbare, furnizează valori pentru constantele de interacţiune. Obişnuit lărgimea liniei este de 5-lo KHz şi constantele de interacţiune sînt determinate cu o precizie de peste 1 KHz.

Interacţiunea de cuadrupol electric este de obicei interacţiunea internă nuclear-moleculară dominantă. S-a găsit că constantele interacţiunii de cuadrupol eqQ/h variază de la 7o Mhz, pentru Rb^{85} în molecula RbF, la mai puţin de lo Khz pentru L_i^6, în molecula L_iF. Caracteristic pentru stările de vibraţie studiate de la v = 0 la v=4, constantele eqQ variază cu cîteva procente de la o stare de vibraţie la alta; totuşi pentru KCl se găseşte un rezultat neobişnuit şi anume constanta de interacţiune cuadrupolară pentru ^{35}Cl creşte cu un factor mai mare decît trei de la o stare de vibraţie la alta mai mare. Pentru stările de rotaţie joase ale moleculelor halogen-alcalin studiate nu s-a observat o variaţie a lui eqQ cu starea de rotaţie.

Constantele de interacţiune spin-rotaţie A_i/h au valori de la aproximativ un Khz pînă la peste 35 KHz. Constanta de interacţiune nucleară magnetică dipol-dipol $\frac{g_{I_1} g_{I_2} \mu_B^2}{r^3 h}$ este mai mică decît 1 KHz dar la molecula L_i^7 F este peste 13 KHz.

In figura XIII.6 prezentăm un grup de linii din spectrul moleculei $Rb^{85}F$ obţinut la cîmpuri slabe. Nucleul de Rb^{85} este caracterizat printr-un moment de cuadrupol electric şi număr cuantic de spin nuclear $I_1 = \frac{5}{2}$. Pentru nucleul de fluor, $I_2 = 1/2$. Spectrul s-a obţinut pentru starea de rotaţie j = 1.

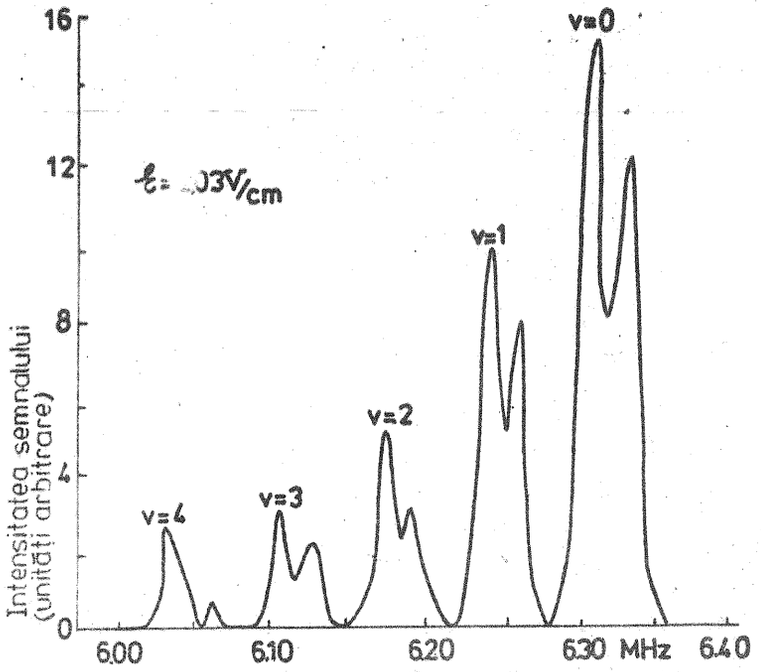


Fig.XIII.6.Spectrul Rb^{85} pentru starea de rotaţie j = 1 şi cîmp electric slab, obţinut prin tranziţia $F_1 = \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$

Liniile spectrului se datoresc, în primul rînd, interacţiunii de cuadrupol electric ($\vec{F_1} = \vec{I}_{Rb} + \vec{j}$) şi anume tranziţiei $F_1 = \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2}$. Figura XIII.6 indică spectrul obţinut cu molecule în diferite stări de vibraţie, de la v = 0 pînă la v = 4. Ea ilustrează variaţia constantei de interacţiune cuadrupolară cu starea de vibraţie a moleculei. Se observă că frecvenţa pentru care apare spectrul variază cu aproximativ o,o7 MHz de la o stare de vubraţie la alta, iar intensitatea liniilor din spectru descreşte de la v = 0 la v = 4. Această descreştere este în acord cu populaţia acestor stări de vibraţie cerută de condiţiile în care s-a obţinut fasciculul molecular, deci de temperatura

cuptorului cu care s-a obţinut acest fascicul.

Despicarea fiecărei linii se datorează interacţiunii magnetice spin-rotaţie a nucleelor de fluor(I_2=1/2; j=1). Interacţiunea spin-rotaţie pentru Rb^{85}, interacţiunea magnetică nucleară dipol-dipol şi interacţiunea cu cîmpul extern nu afectează în mare măsură poziţia liniilor.

In figura XIII.7 se prezintă spectrul de rezonanţă electrică a moleculei $K^{39}F$ în starea de vibraţie v = 0 şi starea de rotaţie j = 1. Singura interacţiune internă importantă este interacţiunea de cuadrupol electric(nucleul K^{39} este cuadrupolar). Tranziţiile corespunzătoare acestor linii sînt identificate în fig.XIII.2.

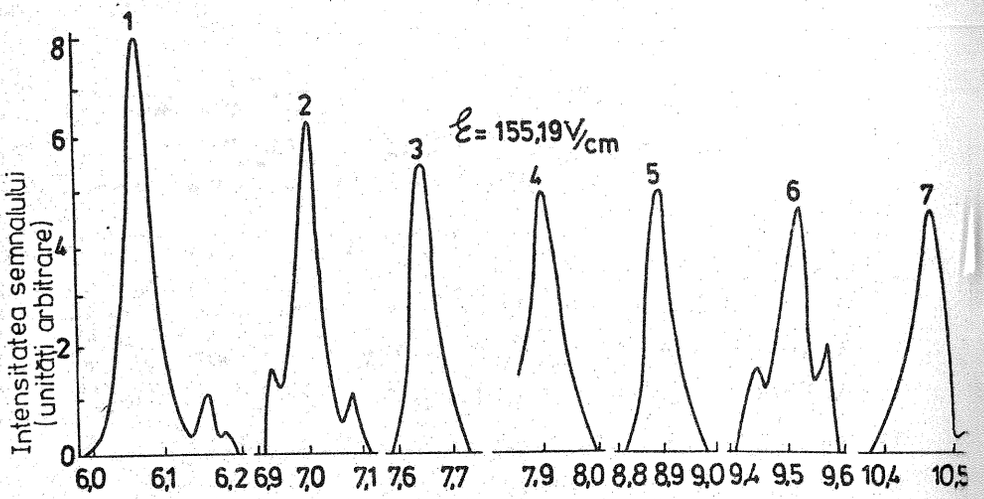


Fig.XIII.7.Spectrul $K^{39}F$ pentru starea de rotaţie j = 1 şi starea de vibraţie v = 0 obţinut la cîmp eleçtric moderat.

Spectrul moleculei $K^{39}Cl^{35}$ în starea de vibraţie v = 0 corespunzător tranziţiei între stările de rotaţie j=0 ⟶ j = 1, este prezentat în figura XIII.8. Spectrul a

fost obţinut la cîmp electric slab. Cele trei linii componente se datoresc interacţiunii de cuadrupol care este predominantă.

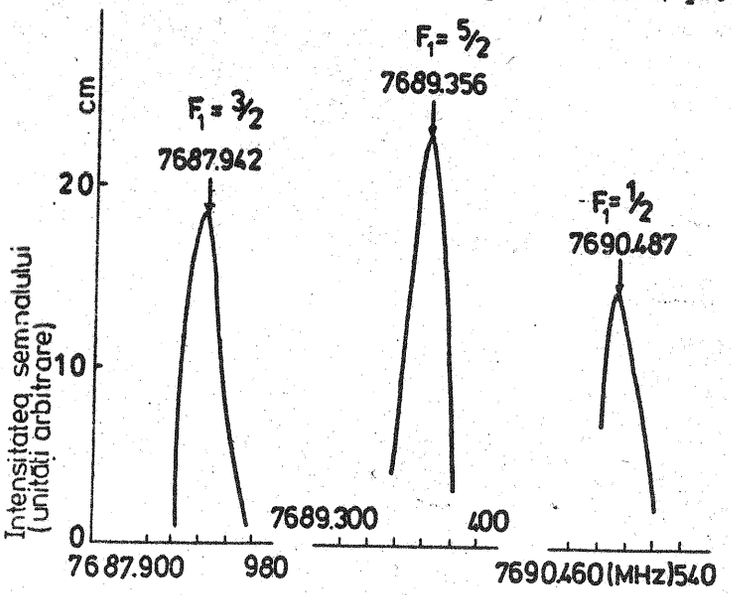
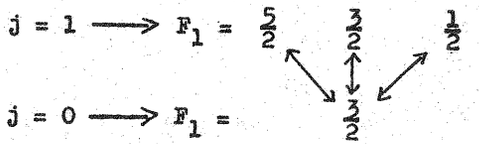


Fig.XIII.8.Spectrul de microunde a $K^{39}Cl^{35}$ pentru starea de vibraţie v=o şi cîmp electic slab.

Datorită acestei interacţiuni se realizează cuplajul $\vec{F_1} = \vec{I_K} + \vec{J}$ unde $\vec{I_K} = \frac{3}{2}$. Rezultă că nivelul de rotaţie j=1 se scindează în trei componente ($F_1 = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$) iar pentru nivelul j = 0 există doar componenta F_1 = 3/2. Cele trei linii apar la tranziţiile indicate mai jos.



Constantele de interacţiune internă cuadrupolară se pot folosi pentru obţinerea momentelor nucleare de cuadrupol electric. Se obţin valorile lui e q Q pentru două specii molecu-

lare izotopice, de exemplu $Rb^{85}F$ şi $Rb^{87}F$, iar raportul acestora dă raportul $Q(R_b^{85})/Q(R_b^{87})$. Acest raport se obţine în ipoteza că q este acelaşi în cele două molecule.

Constantele de interacţiune spin-rotaţie sînt folosite pentru determinarea cîmpurilor magnetice moleculare (Be) în locul unde se găsesc nucleele şi dau informaţii asupra ecranării diamagnetice a nucleelor în moleculă.

Tabelele XIII.2 şi XIII.3 prezintă valorile constantelor de interacţiune internă nuclear-moleculară pentru unele molecule de tip halogen-alcalin, determinate prin metoda de rezonanţă electrică şi magnetică în fascicul molecular.

Tabelul XIII.2

Molecula	Nucleul	eQq/h(MHz)		
		v=0	v = 1	v = 2
$L_i^7F^{19}$	L_i^7	+ 0,412o	+ 0,412o	-
$L_i^6Cl^{35}$	Cl^{35}	- 3,o7172	- 3,4793	- 3,873o
$L_i^6Cl^{37}$	Cl^{37}	- 2,4199	- 2,7366	-
$L_i^7Br^{81}$	Br^{81}	+ 3o,71	+ 33,19	-
$L_i^7I^{127}$	I^{127}	- 198,15	- 2o6,5	- 212,6
$K^{39}F^{19}$	K^{39}	- 7,938	- 7,828	- 7,744
$K^{39}Cl^{35}$	K^{39}	- 5,656	- 5,622	- 5,571
$K^{39}Br^{79}$	K^{39}	- 5,oo3	- 4,984	- 4,915
$K^{39}Br^{79}$	Br^{79}	+ 10,244	+ 11,244	+ 12,2o4
$Na^{23}I^{127}$	I^{127}	- 259,87	- 264,52	- 267,59
$Rb^{85}F^{19}$	Rb^{85}	- 7o,31	- 69,54	- 68,71
$Rb^{87}F^{19}$	Rb^{87}	- 34,oo	- 33,63	- 33,2o
$Rb^{85}Cl^{35}$	Cl^{35}	+ o,774	+ 0,612	+ 0,47o

Tabelul XIII.3.

Molecula (Starea de vibr. v=0)	Nucleul	$\frac{A}{h}$ (KHz)	10^4.Be (Tesla pe cuantă de rotație)
	L_i^6	0	-
$L_i^6F^{19}$	F^{19}	36,3	9,1
	L_i^7	2,2	1,3
$L_i^7F^{19}$	F^{19}	32,9	8,2
$L_i^6Cl^{35}$	Cl^{35}	2,o7	5,o
$L_i^6Cl^{37}$	Cl^{37}	1,88	5,4
$K^{39}F^{19}$	F^{19}	0	-
$Rb^{85}F^{19}$	F^{19}	11	2,7
$Rb^{87}F^{19}$	F^{19}	14	3,5
	Rb^{85}	0,3	0,7
$Rb^{85}Cl^{35}$	Cl^{35}	0,0	-
	Cs^{133}	0	-
$Cs^{133}F^{19}$	F^{19}	16	4,o
	Tl^{2o5}	73	29,6
$Tl^{2o5}Cl^{35}$	Cl^{35}	1,2	2,9
	Tl^{2o5}	72	29,6
$Tl^{2o5}Cl^{37}$	Cl^{37}	1,o	2,9

B I B L I O G R A F I E

1. Andrew E.R. - Nuclear Magnetic Resonance, Ediția în limba rusă, 1957.
2. Barret Jack - Atomic and Molecular Structure, London, John Wiley, 1970.
3. Barriol J.Rivail J.L. - Spectroscopies de la Molécule, Paris, 1970.
4. Beizer A. - Osnovnîe predstavlenia sovremennoi fiziki (traducere din limba engleză), Moskva - Atomisdat, 1973.
5. Bîrcă-Gălățeanu D., Giurgea Margareta, Iova I, Sahini V, Trutea Ath, Țițeica R. - Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.Tehnică, București, 1966.
6. Bliumenfeld L.A., Kukuşkin A.K. - Kurs kvantovoi himii i stroenia molekul, Moskovskovo universiteta, 1980.
7. Blokhintsev D.I. - Mécanique quantique et application á l'étude de la structure de la matière, Masson et C-ie, Édit. Pris, 1967.
8. Born M. - Fizică atomică (traducere din limba engleză), Ed.ştiințifică, București, 1973.
9. Bruhat G. - Cours de physique générale, Optique, Masson et C-ie, Paris, 1965.
10. Bunget I., Popescu M. - Fizica dielectricilor solizi, Edit. ştiintifică, București, 1978.
11. Burzo Emil - Fizica fenomenelor magnetice, vol.I, Edit.Acad. R.S.R, 1979.
12. Cadariu I. - Chimie fizică, vol I (Structura atomului și moleculei), Edit.Tehnică, București, 1967
13. Carrington Alan, McLachlan A. - Magnitnîi rezonans i ego primenenie v himii (traducere din limba engleză), Moskva, 1970.
14. Colloques nationaux du C.N.R.S. Les fondements théoriques des recherches sur les action intermoléculaires, Bordaux, 10-15 sept.1965, Edit. C.N.R.S., Paris, 1966

15. Davies D.E. The theory of the electric and magnetic properties of molecules, London, J.Wiley, 1967
16. Dorfman J.G. - Diamagnetismus und chemische Bindung, Leipzig, 1964.
17. E.Durand - Électrostatique III, Masson et C-ie Editeurs, Paris, 1966.
18. E.Durand - Mécanique quantique (particule dans un champ), tom.I, Masson et C-ie, Édit.Paris, 1970
19. Eisberg R., Resnick R. - Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles, John Wiley et sons, New-York, 1974.
20. Eliaşevici M.A. - Spectroscopia atomică şi moleculară, Moscova, 1962 (Ediţia în limba română).
21. Erdey T.Gruz - Grundlagen der Struktur der Materie, B.C. Teubner, Leipzig, 1967.
22. Fano U, Fano L. - Fizika atomov i molekul, (traducere din limba engleză), Moskva, 1980.
23. Finkelnburg W. - Structure of Matter, Springer-Verlag, Berlin, 1964.
24. Friş S.E, Timoreva A.V. - Curs de fizică generală, vol.III, (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, Bucureşti, 1965
25. Grimsehl - Lehrbuch der Physik, Band IV, Leipzig, 1959.
26. Gordi Walter - Microwave Spectroscopy, Hand.der Phys. (S.Flügge), vol.28 (Spektroskopie II) Springer-Verlag, Berlin, 1957.
27. Gordi V., Smit V., Trambarilo R. - Radiospectroskopia, Gos.Izd, Moskva, 1955.
28. Handhuch der Physik (S.Flügge), vol 37/2, Moleküle II, Springer-Verlag, 1961
29. Hänsel H., Neumann W., - Physik-eine Darstellung der Grundlagen (IV Moleküle, Atomkern und Elementarteilchen), Berlin, 1977
30. Hellwege Karl Heinz - Einführung in die Physik der Molekeln, Springer-Verlag, Berlin, 1974
31. Herzberg G. - Molekülspectren und Molekülstructur, (I.Zweiatomige Moleküle), Dresden, 1939.

32. Hill E.Nora, Price A.H., Davies Mansel - Dielectric Properies and Molecular Behaviour, London, 1969.
33. Jennings K.R. - Structura moleculară (traducere din limba engleză), Bucureşti, 1967.
34. Julg A. - Chimie cuantică (traducere din limba franceză), Edit. ştiinţifică, Bucureşti, 1971
35. Karapetyants M., Drakin S. - The Structure of Matter (traducere din limba rusă) Mir.Publishers-Moscow, 1978.
36. King.W.Gerald - Spectroscopy and Molecular Structure, Holt Rinehart and Winston, New-York, 1964
37. Kondratiev V.N. - Structura atomilor şi moleculelor (traducere din limba rusă), Moscova, 1959.
38. Kopferman G. - Iadernîe momentî (traducere din limba germană) Moskva, 1960.
39. Kusch P., Hughes V.W.- Atomic and Molecular Beam Spectroscopy, Hand.der Phys.(S.Flügge), vol. 32/1, Atome III- Moleküle I., Springer-Verlag, 1959.
40. Landau L.D., Lifşiţ E.M. - Mecanică cuantică (traducere din limba rusă),Ed.tehnică, Bucureşti, 1965
41. Landsberg G.S. - Optică (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, Bucureşti, 1951.
42. Lopes J.L. - Fondaments de la physique atomique, Edit, Hermann, Paris, 1967.
43. Melöşina A.M.-Curs cvantovoi mehaniki, Moskva, 1980.
44. Messiah A. - Mecanică cuantică (traducere din limba franceză) Dunod, Paris, 1969.
45. Methods of experimental physik (L.Marton, Editor-in-Chief), vol.3 "Molecular physics", Acad.Press, New-York, 1962.
46. Minkin V.I., Simkin B.I., Mineaev R.M. - Teoria stroenia molekul, Moskva, 1979.
47. Murgulescu G.I., Sahini Em.V. - Introducere în chimia fizică (Structura şi proprietăţile moleculelor), vol.I.2, Ed. Academiei RSR, Bucureşti, 1978.

48. Murgulescu I.G. - Introducere în chimia fizică(Atomi, Molecule, legătură chimică), vol.I.1, Edit. Academiei RSR, Bucureşti, 1976.
49. Nicolau Claude şi colab. - Rezonanţa paramagnetică electronică (Aplicaţii în chimie şi biologie), Edit.tehnică, Bucureşti, 1966.
5o.Payen H. - Mecanique quantique, Masson èt C-ie, Édit. Paris, 1971
51. Pimentel C. George, Spartley Richard D. - Chemical bonding clarified through quantum mechanics, Holden-Day, inc.San Francisco, 1970
52. Pogany I., Banciu M. - Metode fizice în chimia organică, Edit.ştiinţifică, 1972
53. Radţig A.A, Smirnov B.M. - Spravocinik no atomnoi i molekulearnoi fizike, Moskva, 198o.
54.Rapp Donald - Quantum Mechanics, New-York, 1971
55. Roberts J.D.- Nuclear Magnetic Resonance, New-York-Toronto-London, 1959
56. Rosen Boris - Spectroscopie électronique moléculaire, Hand. der Phys. (S.Flügge), vol.27, Spektroskopie I, Springer-Verlag, 1964
57. Rossel Jean - Physique générale, Paris, 1970
58. Slikter Ch. - Osnovî teorii magnitnogo rezonansa (traducere din limba engleză),Moskva, 1967
6o. Smith F.K. - Molecular Beams, Ediţia în limba rusă, 1955
61. Spolschi E.V. - Physique Atomique, Vol. I şi II (traducere din limba rusă), Ed.în limba franceză, Edit. "Mir", Moscou, 1974
62. Truţia A. - Spectroscopie optică atomică şi moleculară (curs multiplicat) Universitatea din Bucureşti, 1975.
63. Ursu I. - La résonance paramagnétique électronique, Dunod, Paris, 1968.
64. Veselov M.G. - Teoria cuantică elementară a atomilor şi a moleculelor (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, Bucureşti, 1957.

65. Volkenşteiz M.V. - Otrocenie i fizicezkie cvoistva molekul, Moskva, 1955
66. Vonsovski S.V. - Teoria modernă a magnetismului (traducere din limba rusă) Ed.tehnică, Bucureşti,1956
67. Vonsovski S.V. - Magnetizm, Izd. "Nauka", Moskva, 1971
68. Zsako I. - Chimie fizică, vol. I(Structura atomilor şi moleculelor), Ed.Didactică şi ped. Bucureşti, 1973.
69. Wichmann H. Eyving - Quantum Physics (Berkeley Physics Course - vol.4), 1971.

Biblioteca de Chimie